# CHEMIE SELBST ERLEBT

## EXPERIMENTIERBUCH

ERICH GROSSE

CHRISTIAN WEISSMANTEL

# Periodensystem der Elen

| Periode | I. Hauptgruppe | I. Nebengruppe | II. Hauptgruppe | II. Nebengruppe | III. Hauptgruppe | III. Nebengruppe | IV. Hauptgruppe | IV. Nebengruppe | V. Hauptgruppe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 1,008 H Wasserstoff | | | | | | | | |
| 2 | 3 6,94 Li Lithium | | 4 9,01 Be Beryllium | | 5 10,81 B Bor | | 6 12,01 C Kohlenstoff | | 7 14,007 N Stickstoff |
| 3 | 11 22,989 Na Natrium | | 12 24,31 Mg Magnesium | | 13 26,98 Al Aluminium | | 14 28,09 Si Silicium | | 15 30,97 P Phosphor |
| 4 | 19 39,10 K Kalium | | 20 40,08 Ca Calcium | | | 21 44,96 Sc Scandium | | 22 47,90 Ti Titanium | |
| | | 29 63,54 Cu Kupfer | | 30 65,37 Zn Zink | 31 69,72 Ga Gallium | | 32 72,59 Ge Germanium | | 33 74,92 As Arsen |
| 5 | 37 85,47 Rb Rubidium | | 38 87,62 Sr Strontium | | | 39 88,91 Y Yttrium | | 40 91,22 Zr Zirconium | |
| | | 47 107,87 Ag Silber | | 48 112,40 Cd Cadmium | 49 114,82 In Indium | | 50 118,69 Sn Zinn | | 51 121,75 Sb Antimon |
| 6 | 55 132,91 Cs Caesium | | 56 137,34 Ba Barium | | | 57* 138,91 La Lanthan | | 72 178,49 Hf Hafnium | |
| | | 79 196,97 Au Gold | | 80 200,59 Hg Quecksilber | 81 204,37 Tl Thallium | | 82 207,19 Pb Blei | | 83 208,98 Bi Bismut |
| 7 | 87 [223] Fr Franzium | | 88 [226] Ra Radium | | | 89** [227] Ac Actinium | | 104 [260] Ku Kurtschatovium | |

**Schlüssel**

*Lanthanide

| 58 140,12 Ce Cerium | 59 140,91 Pr Praseodymium | 60 144,24 Nd Neodymium | 61 [147] Pm Promethium | 62 150,35 Sm Samarium | 63 151,96 Eu Europium |
|---|---|---|---|---|---|

**Aktinide

| 90 232,04 Th Thorium | 91 [231] Pa Protaktinium | 92 238,03 U Uranium | 93 [237] Np Neptunium | 94 [242] Pu Plutonium | 95 [243] Am Amerizium |
|---|---|---|---|---|---|

[Zahl] = Relative Atommasse des längstlebigen der bekannten Isotope

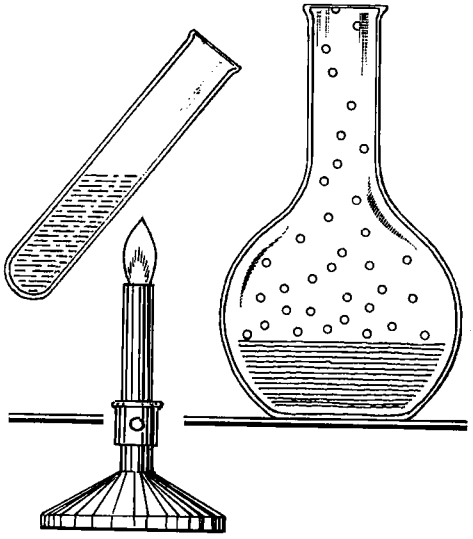
# mente

| V. Nebengruppe | VI. Hauptgruppe | VI. Nebengruppe | VII. Hauptgruppe | VII. Nebengruppe | VIII. Hauptgruppe | VIII. Nebengruppe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 8 15,999 O Sauerstoff | | 9 18,998 F Fluor | | 2 4,003 He Helium | |
| | | | | | 10 20,18 Ne Neon | |
| | 16 32,06 S Schwefel | | 17 35,45 Cl Chlor | | 18 39,95 Ar Argon | |
| 23 50,94 V Vanadium | | 24 51,996 Cr Chromium | | 25 54,94 Mn Mangan | | 26 55,85 Fe Eisen |
| | 34 78,96 Se Selen | | 35 79,91 Br Brom | | 36 83,80 Kr Krypton | |
| 41 92,91 Nb Niobium | | 42 95,94 Mo Molybdänium | | 43 [99] Tc Technetium | | 44 101,07 Ru Ruthenium |
| | 52 127,60 Te Tellur | | 53 126,90 I Iod | | 54 131,30 Xe Xenon | |
| 73 180,95 Ta Tantal | | 74 183,85 W Wolfram | | 75 186,2 Re Rhenium | | 76 190,2 Os Osmium |
| | 84 210 Po Polonium | | 85 [210] At Astat | | 86 [222] Rn Radon | |
| 105 [260] Ns Nielsbohrium | | 106 [263] | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 64 157,25 Gd Gadolinium | 65 158,92 Tb Terbium | 66 162,50 Dy Dysprosium | 67 164,93 Ho Holmium | 68 167,26 Er Erbium | 69 168,93 Tm Thulium | 70 173,04 Yb Ytterbium | 71 174,97 Lu Lutetium |
| 96 [247] Cm Curium | 97 [247] Bk Berkelium | 98 [251] Cf Californium | 99 [254] Es Einsteinium | 100 [253] Fm Fermium | 101 [256] Md Mendelevium | 102 [254] No Nobelium | 103 [257] Lw Lawrenzium |

Große/Weißmantel
Chemie selbst erlebt

# Das kannst auch Du



Erich Große
Christian Weißmantel

# CHEMIE SELBST ERLEBT

## Das Chemie-Experimentierbuch

Urania-Verlag
Leipzig · Jena · Berlin

4. völlig neu bearbeitete Aufl. 1982
41. bis 65. Tausend
Alle Rechte vorbehalten
© Urania-Verlag Leipzig · Jena · Berlin,
Verlag für populärwissenschaftliche Literatur,
Leipzig, 1968
VLN 212-475/61/82
LSV 1209
Lektor: Inge Steinhäußer
Illustrationen und Einband: Karl-Heinz Barnekow
Typografie: Helgard Reckziegel
Printed in the German Democratic Republic
Satz, Druck und buchbinderische Verarbeitung:
Karl-Marx-Werk Pößneck V 15/30

Best.-Nr.: 653 068 0
DDR 12,80 M

# Inhalt


## 1. Das Rüstzeug des jungen Chemikers 13

1.1. Was brauchen wir? 13
1.2. Der Arbeitsplatz 14
1.2.1. Vorschlag zur Gestaltung eines Labortisches 14
1.2.2. Was an unserem Arbeitsplatz stets griffbereit ist 15
1.3. Die einfachen Arbeitsgeräte 16
1.3.1. Einfache Glasgeräte 17
1.3.2. Geräte aus Porzellan 19
1.3.3. Meßgeräte 19
1.3.4. Brenner, Heizplatten und Zubehör 21
1.3.5. Flaschen 22
1.3.6. Verschiedene Hilfsmittel 22
1.4. Spezielle Geräte 25
1.4.1. Kühler 25
1.4.2. Tropftrichter 25
1.4.3. Waschflaschen 25
1.4.4. Spritzflaschen 25
1.4.5. Gasentwickler 25
1.4.6. Destillationsanlagen 27
1.4.7. Filtriergeräte 27
1.4.8. Wasserstrahlluftpumpen 28
1.4.9. Elektrochemische Geräte 29
1.5. Die Bearbeitung von Glas 29
1.5.1. Brenner 30
1.5.2. Schneiden von Röhren 30
1.5.3. Biegen von Glasröhren 30
1.5.4. Ausziehen von Glasröhren 31
1.5.5. Weitere Hinweise 31
1.6. Die wichtigsten Chemikalien 31
1.6.1. Die wichtigsten anorganischen Säuren 33
1.6.2. Einige wichtige Basen 34
1.6.3. Zusammenstellung der wichtigsten anorganischen und organischen Chemikalien dieses Buches 35

## 2. Wasser — Grundchemikal Nummer 1 45

2.1. Wasser als chemische Verbindung 46
2.1.1. Elektrolytische Zerlegung von Wasser 46
2.1.2. Die Synthese des Wassers 51
2.1.3. Chemische Zerlegung von Wasser 52
2.2. Ungewöhnliche Eigenschaften des Wassers 54
2.2.1. Eis — locker, aber fest gebaut 55
2.2.2. Interessante Kältemischungen 55
2.2.3. Wasser in Kristallen 57
2.2.4. Adsorbiertes Wasser 59
2.3. Die „Härte" des Wassers und ihre Beseitigung 59
2.3.1. Bestimmung der Gesamthärte des Wassers 60
2.3.2. Enthärten des Wassers 61

## 3. Luft — ein unerschöpflicher Rohstoff 62

3.1. Ein interessantes Gemisch 63
3.2. Experimente mit Sauerstoff 63
3.2.1. Sauerstoffdarstellung mit einfachen Mitteln 64
3.2.2. Wir verbrennen Eisen 66
3.2.3. Atomarer Sauerstoff 67
3.3. Leuna atmet Stickstoff 68
3.3.1. Versuche mit Ammoniak und Salpetersäure 70
3.3.2. Der Ammoniakspringbrunnen 70
3.3.3. Wir gewinnen Salpetersäure 71
3.4. Kohlendioxid — ein Hilfsstoff der Kältetechnik 73
3.4.1. Wir stellen Kohlendioxid her 74
3.4.2. Versuche mit Kohlendioxid 74
3.4.3. Kohlendioxid hilft Flammen besiegen 76

## 4. Salze = Base + Säure 78

4.1. Alkalichloride — Rohstoff für Base und Säure 78
4.2. Lauge und Säure aus Bitterfeld 80
4.3. Das Chemiekombinat auf dem Labortisch 83
4.3.1. Das Quecksilberverfahren 83
4.3.2. Das Hühnerei als Diaphragma 85
4.3.3. Grundlage der Titration 85
4.4. Rund um das Chlor 88
4.4.1. Wir erzeugen Chlor 88
4.4.2. Einfache Versuche mit Chlor 90

4.4.3. Wir erzeugen Chlorwasserstoff 90
4.5. Wir studieren die Fabrikation von Soda 92
4.6. Das Blut der Chemie 94
4.6.1. Schwefel und seine Verbindungen 95
— Wir lösen Schwefel 95
— Wir bilden Sulfide 97
— Schwefelwasserstoff brennt 97
— Experimente mit schwefliger Säure 97
4.6.2. Zwei Verfahren für ein Produkt 98
— Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren 98
— Wir studieren das Kontaktverfahren 100
4.6.3. Säure aus Gips 101
4.7. Wertvolle Silikate 103
4.7.1. Ausfällung von Kieselsäure aus Wasserglas 104
4.7.2. Zement mit Zuschlagstoffen ergibt Beton 105

5. Metalle — Grundlage der Technik 106

5.1. Metalle und ihre Verbindungen 106
5.1.1. Einteilung der Metalle 107
5.1.2. Die Alkalimetalle (1. Hauptgruppe) 108
— Nachweis von Kalium und Natrium 108
5.1.3. Die Metalle der 1. Nebengruppe 109
— Oxydation und Reduktion von Kupfer 109
— Nachweis von Kupfer in Legierungen 109
— Versuche mit Silber 110
— Der Grundvorgang der Fotografie 112
— Die Proben des Goldschmieds 112
5.1.4. Die Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe) 113
— Eigenschaften und Nachweis von Magnesium 113
— Nachweis von Calcium 114
5.1.5. Die Metalle der 2. Nebengruppe 114
— Versuche mit Zink 114
5.1.6. Die Erdmetalle (3. Hauptgruppe) 115
— Aluminium — das bedeutendste Leichtmetall 115
5.1.7. Die Kohlenstoffgruppe (4. Hauptgruppe) 116
— Zinn — wertvoll, aber knapp 117
5.1.8. Die Stickstoffgruppe (5. Hauptgruppe) 118
5.1.9. Die Metalle der 6.Nebengruppe 118
— Farbige Niederschläge mit Chromium 119
— Nachweis von Molybdänium und Wolfram 120
5.1.10. Die Metalle der 7. Nebengruppe 121
5.1.11. Die Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe 121
— Eisen — das wichtigste Gebrauchsmetall 122
— Cobalt — ein Bestandteil der Dauermagnete 123
— Nickel erfüllt höchste Ansprüche 123
5.1.12. Analytik — Der Prüfstein für junge Chemiker 124
5.2. Wir gewinnen einige Metalle 126
5.2.1. Erze in der Wäsche und auf dem Rost 127
— Wir bereiten Erz auf 127
— Das Röstverfahren 127
5.2.2. Kupfer- und Bleiverhüttung im Labortiegel 128
— Reduktion von Kupferoxid 128
— Blei aus Bleiglätte 129
5.2.3. Das Metall im Braunstein 129
— Wir gewinnen Mangan 129
5.2.4. Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse 130
— Magnesium aus Karnallit 130
5.2.5. Eisen und Nickel in ungewöhnlicher Form 131
— Wir gewinnen Eisenstaub 131
— Nickel nach dem gleichen Rezept 131
5.2.6. Aus dem Rezeptbuch der Metallurgen 131
— Wir legieren Blei 132
— Härtung von Stahl 133
5.3. Kleine Elektrochemie der Metalle 134
5.3.1. Rund um die Spannungsreihe 134
— Metallene Überzüge, „Bäume“ und „Eisblumen“ ohne Strom 135
5.3.2. Wir blicken hinter die Kulissen 135
— Das Wesen der galvanischen Elemente 136

– Galvanische Elemente als Stromquellen 137
5.3.3. Elektrolytische Metallabscheidung 138
– Das Kupfer-Coulombmeter 138
– Galvanische Überzüge 139

## 6. Die Chemie des Kohlenstoffs 141

6.1. Die Rohstoffbasis der organischen Chemie 141
6.1.1. Ein Blick in die Vergangenheit 142
6.1.2. Wir gewinnen Biogas 143
6.1.3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 145
– Herstellung und Eigenschaften von Ethen 146
– Untersuchung von Ethin 146
6.2. Kohle – Koks – Teer – Gas 147
6.2.1. Wir bauen uns eine Verschwelungsanlage 148
6.2.2. Trockene Destillation von Holz 150
6.2.3. Versuche mit Holzkohle 151
6.2.4. Verschwelung von Braunkohle 153
6.2.5. Carbid – noch immer wichtig 154
6.3. Der Geist des Weines und seine Verwandten 155
6.3.1. Die Untersuchung von Methanol 157
6.3.2. Versuche mit Methanal 157
6.3.3. Wir untersuchen Methansäure 159
6.3.4. Versuche mit Ethanol 159
6.3.5. Darstellung von Ethanal 160
6.3.6. Versuche mit Ethanal 163
6.4. Lösungsmittel in Haushalt und Technik 163
6.4.1. „Tetra" – das unbrennbare Lösungsmittel 164
6.4.2. Aceton löst Fett 164
6.4.3. Ether, Lösungsmittel und Narkotikum 165
6.5. Die Abkömmlinge des Benzens 166
6.5.1. Nitrobenzen aus Benzen 167
6.5.2. Anilin – Stammvater der Farben 167
6.5.3. Wir gewinnen Furfural aus Kleie 169
6.6. Organische Chemikalien aus Gärungsprodukten 170
6.6.1. Gewinnung und Zerlegung von Milchsäure 171
6.6.2. Buttersäuregärung 172
6.7. Elementnachweis in organischen Stoffen 174
6.7.1. Prüfung auf Stickstoff 174
6.7.2. Nachweis von Halogen 175
6.7.3. Prüfung auf Schwefel 175
6.7.4. Elementaranalyse 175

## 7. Werkstoffe nach Maß 177

7.1. Kunststoffe gestern, heute und morgen 177
7.1.1. Riesen unter den Molekülen 179
7.1.2. Wir untersuchen Plaste 181
– Bestimmung der Dichte 184
– Schmelzprobe 184
– Erweichungstemperatur 184
– Brennprobe 185
– Fließtemperatur 185
– Prüfung der Zersetzungsprodukte 185
– Chemische Beständigkeit 186
7.2. Naturprodukte mit Korrektur 186
7.2.1. Man nehme: Cellulose, Säure und Kampfer 187
– Herstellung von Cellulosenitraten 187
– Weiterverarbeitung des Dinitrats 187
– Versuche mit Cellulosetrinitrat 188
7.2.2. Holz und Harz 189
– Wir stellen Pergamentpapier her 189
7.3. Vom Lichtschalter zur Autokarosse 190
7.3.1. 35 000 Tonnen Phenoplaste jährlich 190
– Wir fabrizieren einige Gramm Edelkunstharz 190
– Phenolharze als Lacke und Leime 191
– Wasserenthärtung mit Kunstharzen 193
7.3.2. Mit Füllstoff wird es mehr ... und besser 194
– Herstellung einer Preßmasse 194
– Herstellung eines Schichtpreßstoffs 195
7.3.3. 13mal leichter als Kork 195
– Isolieren mit Piatherm 195

– Herstellung eines Isolierschaumstoffs 195
– Harnstoffharz im Reagenzglas 196
– Wir stellen K-Leim her 197
7.3.4. Für lernende Akrobaten – der Teller aus Meladur 197
7.4. Die Familie der Thermoplaste 198
7.4.1. Aufbau und Abbau von Polystyrol 198
– Depolymerisation von Polystyrol 198
– Aufbau von Polystyrol 201
7.4.2. PVC als wichtigster Plast 203
– Versuche mit PVC 204
7.4.3. Organisches Glas aus Piesteritz 204
7.5. Chemiefasern kleiden uns schöner und besser 205
7.5.1. Fasern unter der Lupe 206
– Wir untersuchen Fasern 206
7.5.2. Seide und Wolle aus Holz 210
– Nachweis von Lignin 212
– Herstellung von Chardonnetseide 213
– Wir stellen Acetatseide her 213
– Herstellung von Kupferkunstseide 213
– Wir gewinnen Viskose 214
7.5.3. Die Chemie geht neue Wege 215
– Schmelzspinnen von Dederon 217

8. Wertvolle Kleinigkeiten 219

8.1. Streifzug durch die Farbstoffchemie 219
8.1.1. Farbe aus Wolfen 220
8.1.2. Das Geheimnis der Farben 221
8.1.3. Wir synthetisieren Farbstoffe aus Anilin 221
– Mauvein im Reagenzglas 222
– Wir synthetisieren Anilingelb 222
– Anilinschwarz, ein Baumwollfarbstoff 222
8.1.4. Wir gewinnen Phthaleinfarbstoffe 223
– Phthalsäureanhydrid aus Phthalsäure 223
– Gewinnung des Indikators Phenolphthalein 223
– Wir stellen den Farbstoff der Badetabletten her 224
– Schön wie die Morgenröte 225
8.2. Chemie im Kampf gegen Krankheiten 225
8.2.1. Anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin – ein einfaches Desinfektionsmittel 226
– Wir stellen ein Medikament her 227
8.2.2. Rund um die Salicylsäure 229
– Wir experimentieren mit Salicylsäure 229
8.3. Von Duftstoffen, Kosmetika und Waschmitteln 231
8.3.1. Die duftende Retorte 232
– Wir gewinnen ätherische Öle 233
8.3.2. Allerlei duftende Ester 234
– Wir stellen Ester her 235
– Präparative Gewinnung eines Esters 237
– Duftende Alkanale – aus Seife 238
– Fruchtessenz und Baldriansäure aus Isopentanol 238
– Fliederduft aus Terpentinöl 238
8.3.3. Die Parfüme 240
– Wir mischen Parfüme 240
8.3.4. Schönheit – mit Nachhilfe 241
– Wir erzeugen kosmetische Präparate 241
8.3.5. Nützliche Schaumschlägerei 242
– Wir lernen die Kunst des Seifensiedens 243
8.3.6. Seife aus Kohle 244
– Wir oxydieren Paraffine 244
– Weiterverarbeitung auf Seife 246
– Wirkungsweise der Waschmittel 246

9. Chemie des Lebens 249

9.1. Nahrungsmittel als chemische Verbindungen 249
9.1.1. Experimente mit Zucker 249
– Zucker brennt! 250
– Woraus besteht Zucker? 250
– Wir kochen Kunsthonig 250
– Reaktionen der Monosaccharide 251

– Verzuckerte Kartoffeln und Bäume 251
– Wir gewinnen Milchzucker 252
– Wir verzuckern Watte 253
9.1.2. Fett – der Anthrazit für den Körper 253
– Der Nachweis von Fett 253
– Fetthärtung – nicht ganz einfach! 254
9.1.3. Eiweiß – nicht nur im Hühnerei 255
– Wir weisen Eiweiße nach 255
– Wir brauen Suppenwürze 256
9.2. Dem Leben auf der Spur 257
9.2.1. Vom Stoffwechsel 257
– Häminnachweis durch die Teichmannsche Reaktion 257
– Nachweis von Blut mittels Benzidin 258
– Die Wirkung des Gallensaftes 259
– Der künstliche Magen 259
– Nachweis von Cholesterol im Eigelb 260
9.2.2. Die Pflanze als chemische Fabrik 260
– Trennung der Blattgrünfarbstoffe durch Säulen- oder Adsorptionschromatographie 261
– Trennung von Pflanzenfarbstoffen durch Papierchromatographie 262
– Stärke in Blättern und in Margarine 263
– Nachweis von Stärke in Margarine 264
– Nachweis von Stärke in einem Fliederblatt 264
9.3. Der Agronom als Chemiker 265
9.3.1. Auf Liebigs Spuren 265
9.3.2. Analyse der Düngemittel 266
9.3.3. Chemie hilft der Landwirtschaft 269
– Wir stellen ein Insektizid her 269

10. Anhang 273

10.1. Was lesen wir 273
10.1.1. Chemie – Allgemeindarstellungen 274
10.1.2. Physikalische Chemie 275
10.1.3. Elektrochemie 275
10.1.4. Experimentalchemie 276
10.1.5. Analytische Chemie 276
10.1.6. Anorganische Chemie 276
10.1.7. Organische Chemie 277
10.2. Hinweise zum Giftgesetz 277
10.3. Arbeitsschutz in der DDR 280

# An unsere Leser

Seit dem Erscheinen der 1. Auflage im Jahre 1963 hat dieses Buch eine weite Verbreitung gefunden. Davon zeugen neben Nachauflagen in der DDR vor allem auch die Lizenzausgaben, die in der UdSSR, der ČSSR, der VR Polen, der VR Bulgarien und in der BRD erschienen sind. Besonders gefreut haben wir uns über die zahlreichen Zuschriften junger Experimentatoren, in denen über Erfahrungen bei der Durchführung von Versuchen berichtet wurde. Wertvolle Hinweise zur Verbesserung der Versuchsanleitungen, zum Selbstbau von Geräten und zur Beschaffung von Chemikalien haben wir bei der Neubearbeitung berücksichtigt. Um den persönlichen Kontakt zwischen Lesern und Autoren weiter zu vertiefen, sollen einige Bemerkungen zum Werdegang des Buches und seiner Autoren vorangestellt werden.

Den Ausgangspunkt bildete die Freude am Experimentieren, die uns seit der frühen Jugendzeit verbindet. Vor allem in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg und dem Beginn unserer sozialistischen Entwicklung haben wir in unserer Heimatstadt Kamenz im Bezirk Dresden eine Vielzahl von chemischen Versuchen durchgeführt, die von der Elektrochemie bis zur Analytik, von der Abtrennung von Naturstoffen bis zu einfachen Synthesen organisch-chemischer Präparate ein weites Feld umfaßten. Zahlreiche Erfahrungen aus diesem eigenen Erleben der Chemie unter sehr bescheidenen Voraussetzungen der Geräte- und Chemikalienbeschaffung sind in die Experimentieranleitungen des vorliegenden Buches eingeflossen.

Das Interesse am Experiment in enger Verbindung mit dem Studium theoretischer Grundlagen der Naturwissenschaften hat uns aber auch den Weg für die eigene berufliche und gesellschaftliche Entwicklung gewiesen, die wir dank der großzügigen und vielfältigen Bildungsmöglichkeiten unseres sozialistischen Arbeiter-und-Bauern-Staates nehmen konnten.

Der eine von uns (E. G.) ist, nachdem er sich vom Neulehrer über mehrere abgeschlossene Fernstudien qualifiziert hat, heute Studienrat und lehrt Chemie sowie Biologie an der EOS „Lessing-Schule" Kamenz. Der andere (C. W.) studierte und promovierte an der Technischen Universität Dresden im Fachgebiet Physik – bei Spezialisierung auf Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie –, und ist heute Professor für Physik an der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt sowie Ordentliches Mitglied der Akademie der Wissenschaften der DDR.

Naturgemäß leiten sich die Gesichtspunkte bei der Auswahl neuer Versuche aus unseren Erfahrungen in der Erziehungs-, Lehr- und Forschungstätigkeit sowie aus mannigfachen Beziehungen zur sozialistischen Praxis in der DDR ab. Stets haben wir jedoch der Versuchung widerstanden, für die Erprobung neuer Versuche die reichhaltigen Möglichkeiten der uns zugänglichen Labors zu nutzen, sondern auf die immer noch erhaltenen Experimentiermöglichkeiten in der häuslichen Umgebung zurückgegriffen. Übrigens verbindet uns auch die aktive Tätigkeit bei der Verbreitung wissenschaftlicher Kenntnisse im Rahmen der „URANIA", die wir als einen wichtigen gesellschaftlichen Auftrag an sozialistische Lehrer und Wissenschaftler begreifen.

Das vorliegende Buch soll auch in der neubearbeiteten Form jungen Lesern eine Grundlage zum Erleben der Chemie im Zusammenhang mit selbst durchgeführten Experimenten vermitteln. Die Gliederung des Buches und die Stoffauswahl orientieren sich an den Prozessen der chemischen Technik sowie der Anwendung von chemischen Produkten in der Materialwirtschaft, im Bauwesen, im Haushalt, in der Medizin oder Landwirtschaft. Auf diese Weise wollen wir einen breiten Interessentenkreis ansprechen, den künftigen Werkstoff-Fachmann, Maschinenbauer, Mikroelektroniker oder Agrotechniker ebenso wie den Nachwuchs für Medizin, Konsumgütertechnik und Nahrungsgüterwirtschaft.

Ohne Übertreibung ist festzustellen, daß die planmäßige Entwicklung einer leistungsfähigen Chemieindustrie, die im Auf- und Ausbau großer volkseigener Kombinate zum Ausdruck kommt und deren Kapazität sich in der Zeit seit der 1. Auflage dieses Buches vervielfacht hat, einen Grundpfeiler unserer so-

zialistischen Volkswirtschaft bildet. Die weitere Stärkung der chemischen Technik mit Hilfe des wissenschaftlich-technischen Fortschritts in Verbindung mit einer noch effektiveren Nutzung der Roh- und Werkstoffe wird einen wesentlichen Beitrag zur Erfüllung des von Partei und Regierung beschlossenen sozial-ökonomischen Programms darstellen. Dabei müssen neue Probleme gelöst werden, beispielsweise die Senkung des spezifischen Energiebedarfs bei chemischen Prozessen, die bessere Verwertung wertvoller Rohstoffe wie Erdöl, die Substitution knapp und teurer werdender Materialien, die Steigerung des Gebrauchswertes und der Lebensdauer von Erzeugnissen bei geringerem Materialeinsatz sowie eine Verminderung der Umweltverschmutzung. Neuartige Forderungen an Werk- und Hilfsstoffe ergeben sich vor allem im Zusammenhang mit der Mikroelektronik und der Kernenergietechnik. Für die Meisterung dieser Aufgaben brauchen wir tüchtige Facharbeiter, Ingenieure und Wissenschaftler in der chemischen Industrie sowie bei der Anwendung chemischer Erzeugnisse bzw. Verfahren in praktisch allen Bereichen unserer sozialistischen Gesellschaft.

Bei der Ausarbeitung der Versuchsanleitungen haben wir uns bemüht, mit möglichst einfachen apparativen Hilfsmitteln auszukommen. Andererseits war uns bewußt, daß die Schüler unserer polytechnischen Oberschule, die ja auch im Unterrichtsfach Produktionsarbeit mit der modernen Technik in Berührung kommen, nicht nur mit einigen Reagenzgläsern und Haushaltstoffen experimentieren wollen. Gefährliche Gifte oder gar Sprengstoffe schließen wir aus, was jedoch nicht heißt, daß nur harmlose Stoffe zum Einsatz kommen. Chemie läßt sich nur mit Chemikalien betreiben, und zu den unentbehrlichsten Mitteln der Stoffwandlung gehören einige starke Säuren und Basen. Der Umgang mit den Chemikalien und Geräten wird bei den einzelnen Versuchen sowie zusammenfassend im ersten Teil des Buches erläutert. Ein gründliches Studium der Versuchsanleitungen und der Gefahrenhinweise bildet die unerläßliche Grundlage für ein sicheres und erfolgreiches Experimentieren. Es kommt keineswegs darauf an, möglichst viele Versuche durchzuführen. Viel wichtiger ist es, jeden Versuch gründlich vorzubereiten, die Apparatur sauber aufzubauen, die Versuchsdurchführung ruhig und unter sorgfältiger Beachtung aller Hinweise zu gestalten und genau Protokoll zu führen. Leichtsinn bringt Gefahren mit sich, und dies gilt bekanntlich nicht nur für chemische Experimente, sondern ebenso für das Verhalten im Straßenverkehr oder für sportliche Betätigung. Gerade bei den etwas schwierigeren Versuchen sollte dem Experimentieren in einer schulischen oder außerschulischen Arbeitsgemeinschaft bei Anleitung durch erfahrene Fachkräfte der Vorzug gegeben werden, was im übrigen auch die Geräte- und Chemikalienbeschaffung erleichtert. Uns liegen viele Rückmeldungen über ein erfolgreiches Arbeiten mit dem Buch in solchen Kollektiven vor.

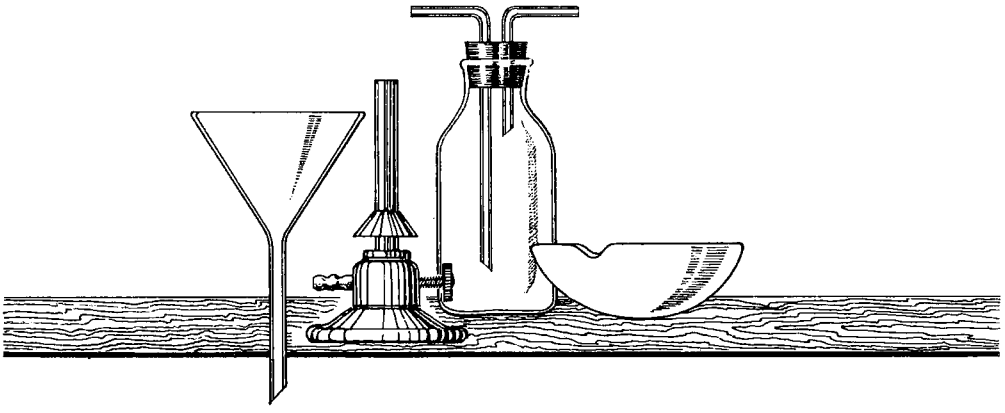
Notwendigerweise kann im Rahmen eines Experimentierbuches nur knapp auf theoretische Grundlagen und Zusammenhänge eingegangen werden. Wir erwarten daher, daß unsere Leser stets die Schullehrbücher der Chemie und gegebenenfalls die im Anhang empfohlene, weiterführende Literatur heranziehen, denn das vorliegende Experimentierbuch ist nicht als Ersatz, sondern als Ergänzung zu den grundlegenden Darstellungen des Wissensgebietes „Chemie“ gedacht. In den modernen Natur- und Ingenieurwissenschaften bildet das systematische Studium der theoretischen Grundlagen einschließlich der „Formelsprache“ eine unerläßliche Voraussetzung für ein echtes Verständnis der Zusammenhänge. Erst eine theoretisch fundierte Kenntnis der Wissenschaft ermöglicht einen eigenen schöpferischen Beitrag bei der Meisterung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts, oder, einfach ausgedrückt, „nichts ist praktischer als eine gute Theorie“.

Wer die hier gegebenen Hinweise beachtet, wird reich belohnt durch das Erfolgserlebnis, das mit einem geglückten Versuch verbunden ist und zur weiteren Entfaltung der Liebe zur Wissenschaft ohne Scheu vor den beschwerlichen Wegen zum Erreichen der Gipfel anspornt.

Dazu wünschen wir viel Erfolg!

Die Autoren

# 1. Das Rüstzeug des jungen Chemikers



## 1.1. Was brauchen wir?

Um die in diesem Buch beschriebenen Experimente durchführen zu können, benötigen wir kein umfangreiches und kostspieliges Laboratorium. Uns genügen vielmehr ein bescheidener Arbeitsplatz, einige billige Laborgeräte und ein kleiner Grundbestand von Chemikalien. Trotzdem müssen wir die Einrichtung unseres kleinen Labors sorgfältig planen. Nur so ist es möglich, von vornherein dafür zu sorgen, daß alle Regeln des Arbeits- und Brandschutzes sorgfältig eingehalten werden. Wenn wir unnötige Ausgaben auf der einen Seite und unangenehme Mängel auf der anderen vermeiden wollen, müssen die anzuschaffenden Geräte unseren Erfordernissen angepaßt sein. Wer ohne klares Programm ein Fachgeschäft für Laborgeräte aufsucht, wird sein Geld nur zu häufig für unnötige Spezialgeräte ausgeben, unentbehrliche und einfache Dinge dagegen vergessen. Viele kleine Geräte, die der Chemiker zwar in Spezialausführungen bezieht, lassen sich für unsere Zwecke auch durch Haushaltsgegenstände vollwertig ersetzen, und andere Geräte können wir uns leicht selbst bauen.

Ähnlich steht es mit den Chemikalien. Wir wollen keine kostspielige Kuriositätensammlung und erst recht keine Auswahl von Giften zusammentragen, sondern mit einem einfachen, wohlabgewogenen Grundbestand beginnen. Art und Menge der einzukaufenden Chemikalien sind dabei genau zu überlegen. Daneben bildet die Kenntnis ihrer Gefährlichkeit und ihrer Eigenschaften eine unerläßliche Voraussetzung für die sachgemäße Lagerung und Handhabung. Diese und andere Fragen sollen im folgenden behandelt werden, und wir erwarten, daß jeder Leser diese einführenden Bemerkungen sorgfältig studiert.

## 1.2. Der Arbeitsplatz

Viele unserer Leser werden im Kollektiv experimentieren, beispielsweise in einer Schülerarbeitsgemeinschaft, in einer Station Junger Techniker und Naturforscher usw. Diesen Lesern wird im allgemeinen ein Laborraum zur Verfügung stehen, der von einem Fachmann eingerichtet worden ist. Unsere Ausführungen zum Arbeitsplatz können sich daher auf die jungen Chemiker beschränken, denen solche Möglichkeiten noch nicht gegeben sind und die deshalb einzeln oder in kleinen Gruppen zu Hause experimentieren wollen.

Grundsätzlich eignet sich jede Ecke in einem Wohn- oder Nebengebäude für unser Vorhaben, vorausgesetzt, daß die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

Die Räume dürfen keine Bretterwände haben und auch nicht zur gleichzeitigen Aufbewahrung leicht brennbarer Gegenstände dienen. Ein chemisches Experimentieren in Holzschuppen oder gar in Dachkammern, Garagen usw. ist daher sträflicher Leichtsinn und selbstverständlich streng verboten.

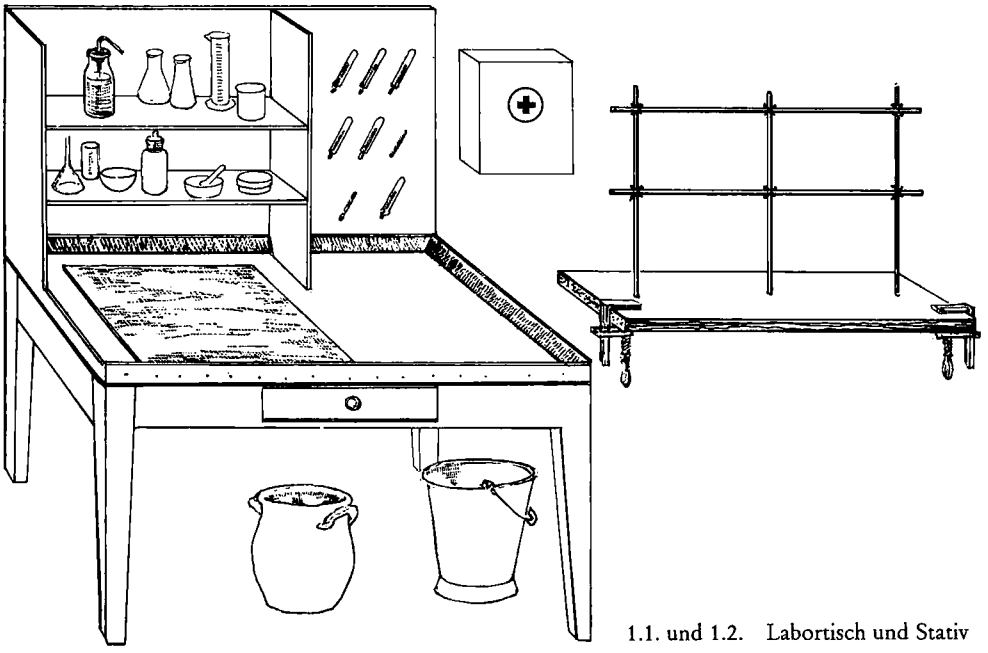
Da bei vielen Experimenten unangenehm riechende, beißende oder sogar giftige Gase und Dämpfe auftreten können, ist dafür zu sorgen, daß der Arbeitsplatz ausreichend belüftet werden kann. Er sollte also in der Nähe eines Fensters liegen, das bei den Versuchen geöffnet wird, und in vielen Fällen ist für Durchzug zu sorgen. Bei allen Versuchen mit stärkerer Entwicklung von Gasen und Dämpfen haben wir ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sie unter einem Abzug oder im Freien auszuführen sind. Häufig bietet ein gemauerter Balkon für solche Versuche günstige Voraussetzungen.

Sehr wünschenswert ist natürlich die Nähe eines Wasser- und eines Gasanschlusses oder bei elektrischen Heizern die Nähe einer Steckdose. Eine lange Gasleitung ist auf alle Fälle zu vermeiden, und ein langer Wasserweg kann sehr unangenehme Überraschungen bringen, wenn der Schlauch nicht einwandfrei ist. Für kleinere Versuche mit Wasserkühlung genügt meist ein hochgestelltes großes Gefäß (Eimer oder Plastkanister bzw. Campingwassersack), aus dem das Wasser über einen Saugheber ausströmt und in einem unten aufgestellten Gefäß aufgefangen wird. Bei einem solchen Behelf muß man natürlich für die rechtzeitige Auffüllung des Reservoirs sorgen.

Wenn wir nun – nach eingehender Absprache mit unseren Eltern – eine geeignete Ecke gefunden haben, können wir darangehen, den Arbeitsplatz einzurichten. Um Schäden an den Möbeln und sonstigen Einrichtungen zu vermeiden, bauen wir uns einen kleinen Laborplatz auf. Stehen uns eine leere Ecke und ein alter Tisch zur Verfügung, so richten wir ihn als ständigen Labortisch her. Müssen wir auf einem Tisch experimentieren, der auch zu anderen Zwecken benutzt wird, so fertigen wir uns ein sogenanntes »Arbeitsbrett« an. Das ist eine Holzplatte (vielleicht ein alter Kuchendeckel), die wir mit entsprechender Abwandlung genauso herrichten wie die Platte des nachfolgend beschriebenen einfachen Labortisches, den die Abbildung 1.1. auf S. 15 zeigt.

### 1.2.1. Vorschlag zur Gestaltung eines Labortisches

Ein beliebiger alter Tisch, dessen Fläche wenigstens 1 m² betragen sollte, muß als erstes beschafft werden. Wir prüfen ihn sorgfältig auf Stabilität, denn wacklige Beine bilden natürlich bei späteren Experimenten eine erhebliche Gefahrenquelle. Am wichtigsten ist nun die Zurichtung der Tischplatte. Labortische sollen eine säurefeste Oberfläche besitzen, ringsherum einen erhöhten Rand aufweisen, damit verschüttete Flüssigkeiten nicht herunterlaufen, und müssen häufig auch erhöhte Temperaturen aushalten. Als säurefester Belag ist schwerentflammbare Plastfolie (PVC) besonders geeignet. Allerdings vertragen Plaste keine hohen Temperaturen. Wir belegen daher einen Teil der Tischplatte zusätzlich mit einer wärmebeständigen Unterlage. Um einen hochgezogenen Rand zu erhalten, nageln wir auf die Ränder der Tischplatte ringsherum hohlgekehlte Holzleisten auf, die wir für wenig Geld beim Tischler erhalten. Danach streichen wir sämtliche Holzteile der Tischplatte mehrmals mit Wasserglaslösung ein, wodurch die Brennbarkeit sehr stark herabgesetzt wird. Nun beziehen wir die Tisch-



1.1. und 1.2. Labortisch und Stativ

fläche mit einem Kunststoffbelag. Am besten ist ein Stück Fußbodenbelag geeignet.
Wir befestigen ihn an den Rändern mit kleinen Nägeln oder mit Fußbodenkleber, jedoch nicht zu fest, denn es kann notwendig sein, daß der Belag eines Tages erneuert werden muß. Die Fugen an den Ecken überkleben wir mit Stückchen einer alten PVC-Tischdecke.

Wir haben jetzt als Arbeitsfläche eine flache Wanne erhalten, die zwar säurefest und unbrennbar, aber nicht temperaturbeständig ist. Wir legen daher die Hälfte der inneren Fläche mit nicht zu dünnem Aluminium- oder Eisenblech aus. Noch besser ist es, auf das Blech wiederum ein Stück Asbestpappe aufzulegen.
Um Brenner bei längeren Erhitzungen von der Tischplatte zu isolieren, können wir sie auf Kacheln oder Ziegel setzen, die wir zu diesem Zweck stets bereithalten.

Experimentiertische haben heute zumeist einen Sprelacartbelag, denn dieses Material weist hohe Festigkeitswerte auf und kann in hellen, reinen Farbtönen hergestellt werden. Vor allem ist es aber licht- und farbbeständig sowie widerstandsfähig gegen viele Chemikalien. Es ist flammwidrig und verträgt Erwärmung recht gut. Sprelacartplatten und auch viele andere nützliche Dinge erhalten wir in den Bastlerläden, die in jeder größeren Stadt vorhanden sind.

Wer etwas mehr Aufwand treibt, kann die hintere Front des Tisches als Regal ausbilden, auf dem einige gängige Hilfsmittel aufgestellt werden. An einer Seitenwand kann auch ein Trockengestell befestigt werden. Unter den Tisch stellen wir einen Steinguttopf oder Plasteimer zur Aufnahme von Chemikalienabfällen und einen Abfallbehälter für Glas, Filterpapier usw.
Starke Säuren und Laugen dürfen wir nicht in den Ausguß gießen und feste Glas- sowie Chemikalienrückstände auf keinen Fall in den Müll schütten.

### 1.2.2. Was an unserem Arbeitsplatz stets griffbereit ist

Eine Schutzbrille oder bei mehreren Experimentierenden eine ausreichende Zahl von Schutzbrillen. (Hier dürfen wir auf keinen Fall sparen, Sonnenbrillen sind kein Ersatz, da sie die Augen seitlich nicht schützen.)

Eine Spritzflasche, die stets mit Wasser gefüllt ist. Mit ihr können wir Säurespritzer von der Haut usw. schnell abspülen.

Ein kleiner Verbandkasten, dessen Ausstat-

tung in der Tafel »Erste Hilfe bei Unfällen« am Schluß dieses Buches beschrieben ist.

Eine Flasche mit Essig (3%ig) und eine Flasche mit gleichfalls 3%iger Natronlösung (Natriumhydrogencarbonat). Verschüttete Säuren und Laugen können damit durch Neutralisation leicht unschädlich gemacht werden. Die Essigflasche kennzeichnen wir mit einem roten, die Natronflasche mit einem blauen Lackring.

Eine Flasche mit Magnesiumoxid, gebrannte Magnesia, Magnesia usta, zur Herstellung einer wäßrigen Aufschlämmung oder die fertige 2%ige Aufschlämmung halten wir gleichfalls bereit. Ebenso benötigen wir festes Natriumsulfat zur Bereitung von Lösungen bei Barium-, Blei- oder Phenolvergiftungen sowie als Laxans (Abführmittel).

Ein nicht zu kleines Gefäß (Eimer oder großes Weckglas) mit Wasser zum Brandlöschen.

Einen Kasten mit Sand und eine kleine Schaufel.

Eine Zange zum Anfassen heißer Gegenstände (Tiegelzange, Kohlenzange, nicht zu kleine Kombizange).

Alte Lappen und Filtrierpapier zum Aufwischen.

*Stative* – Zur unumgänglichen Ausstattung unseres Arbeitsplatzes gehören auch ein oder mehrere Stative, die zur Halterung von Apparateteilen dienen. Gerade bei größeren Apparaturen ist die richtige Befestigung sehr wichtig: Sie trägt viel zur Arbeitssicherheit, zum Gelingen des Versuches und zur Erhaltung wertvoller Geräte bei.

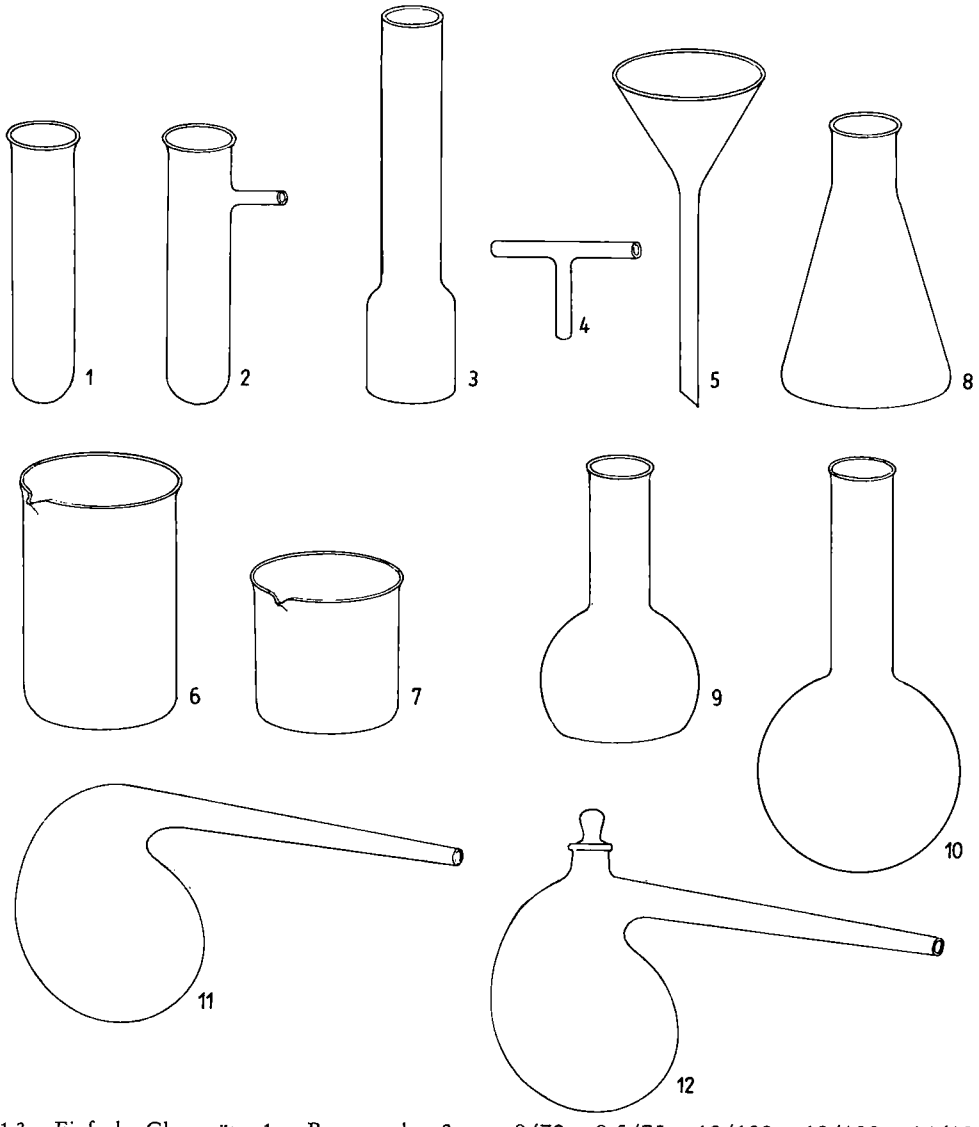
Im Handel sind Stative verschiedener Größe erhältlich, die aus einem eisernen Fuß und einer eingeschraubten Stativstange bestehen. Kreuzmuffen und Klemmen verschiedener Art und Größe, Ringe und andere Zubehörteile werden gleichfalls angeboten. Wir können uns aber auch selbst ein Stativ aufbauen. Der folgende Vorschlag ist leicht zu realisieren und bietet auch für größere Apparaturen ausreichende Befestigungsmöglichkeiten.

Wir beschaffen uns ein starkes Brett, das so zurechtgeschnitten wird, daß es gerade die Breite unseres Arbeitstisches einnimmt und auf den Randleisten aufliegt. Das Brett streichen wir wiederum mehrmals mit Wasserglaslösung. Nun werden, wie aus der Abbildung ersichtlich, 3 senkrechte Rundstäbe von etwa 10 mm Durchmesser und 600 bis 1000 mm Länge senkrecht in das Brett eingesetzt und gut befestigt (z. B. mit Gewinde und Muttern). Am besten sind natürlich massive Eisenstäbe geeignet. Wir können sie aber auch durch Rohre (Gardinenstangen oder Lampenstäbe) ersetzen. Ferner befestigen wir 2 Querstäbe, die der Konstruktion gleichzeitig größeren Halt verleihen. Im einfachsten Fall können wir die Querstangen mit Draht haltern. Wir kerben die Stangen an der Stelle des Drahtes etwas ein, damit die Halterung nicht abrutscht. An dem so aufgebauten Stativrahmen können wir nun je nach Bedarf käufliche Kreuzmuffen mit Klemmen und Ringen anordnen. Wer im Basteln Erfahrung besitzt, kann natürlich auch einfache Klemmen selbst bauen. Das gesamte Stativ befestigen wir auf unserem Arbeitstisch durch zwei Schraubzwingen oder durch Schrauben mit Flügelmuttern.

Die Beschaffung und der Aufbau unseres Arbeitsplatzes erfordern einige Mühe und Zeit. Dieser Aufwand wird aber reichlich belohnt durch die erhöhte Sicherheit und die Zeitersparnis beim späteren Aufbau von Versuchsapparaturen.

## 1.3. Die einfachen Arbeitsgeräte

Die nachstehende Übersicht umfaßt alle Geräte, die bei der Durchführung der in diesem Buch beschriebenen Versuche benötigt werden. Sie soll uns keinen Schreck einflößen, denn ein sehr großer Teil der Versuche läßt sich schon mit viel einfacheren Hilfsmitteln durchführen. Wir beschränken uns auf billige und leicht erhältliche Laborgeräte und schlagen nur wenige Typen zur Anschaffung vor. Wie überall macht sich auch beim chemischen Experimentieren eine Normung bezahlt. Es ist viel besser, von einem Kolben der gleichen Größe ein Stück mehr anzuschaffen, als die verschiedensten Typen zu wählen; denn beispielsweise braucht man zu jeder Halsweite passende Gummistopfen, und die Bohrungen müssen dem Durchmesser der Glasrohre entsprechen.




1.3. Einfache Glasgeräte: 1 — Reagenzglas, 2 — Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, 3 — Lampenzylinder, 4 — T-Rohr, 5 — Trichter, 6 — Becherglas hohe Form, 7 — Becherglas niedrige Form, 8 — Erlenmeyerkolben, 9 — Stehkolben, 10 — Rundkolben, 11 — Retorte ohne Tubus, 12 Retorte mit Tubus und Schliffstopfen

### 1.3.1. Einfache Glasgeräte

*Reagenzgläser* sind die häufigsten verwendeten und unentbehrlichsten Glasgeräte. Sie werden in den Abmessungen (Außendurchmesser/Länge in mm)

8/70; 9,5/75; 10/100; 12/100; 14/130; 16/160; 18/180; 20/180; 20/200; 30/180; 30/200 und 40/200

hergestellt. Wir empfehlen die Anschaffung von 10 bis 50 Stück der Größe 16/160. Davon sollten 5 Stück aus schwerschmelzbarem Glas sein.

Außerdem benötigen wir Halbmikroreagenzgläser. Sie sind kleiner und billiger. Versuche in ihnen helfen uns, Chemikalien zu sparen. Wir wählen die Abmessungen 9,5/75.

Reagenzgläser mit seitlichem Ansatz sind

nahezu unentbehrlich. Wir empfehlen, 3 Stück der Größe 16/160, 3 Stück der Größe 18/180 und 3 Stück der Größe 9,5/75 anzuschaffen. Bei der letztgenannten Sorte hat das seitliche Ansatzrohr einen Durchmesser von 6 mm, bei den erstgenannten von 8 mm.

*Glasrohr* (Biegerohr) besteht aus leichtschmelzbarem (Thüringer) Glas. Es wird zur Verbindung von Versuchsgeräten benötigt.

Wir beschränken uns zunächst auf Rohr von 8 mm Außendurchmesser. 3 m sind ausreichend. Ein kleineres Rohrstück von 10 bis 12 mm lichter Weite dient uns beim Verbinden von dickeren Schläuchen, wenn wir keine Oliven besitzen.

Schwerschmelzbare Rohre benötigen wir für eine Reihe von Versuchen. Wir schaffen deshalb 3 Stück von 40 cm Länge und einem Innendurchmesser von etwa 16 mm an. Die Schwerschmelzbarkeit der Glassorte (Jenaer Durobaxglas) ist durch einen schwarzen Längsstreifen kenntlich gemacht. Notfalls können diese Rohre durch Eisenrohre ersetzt werden.

Ein weites Rohr von mindestens 25 mm lichter Weite leistet hin und wieder gute Dienste. Es kann durch den Zylinder einer Petroleumlampe ersetzt werden.

*Glasstäbe* brauchen wir zum Umrühren von Flüssigkeiten, beim Filtrieren oder als Kratzer; zu diesem Zweck überziehen wir ein Ende 2 bis 3 cm lang mit einem Schlauchstück. Einige Glasstäbe von 5 mm bzw. von 8 mm Durchmesser sollten zu unserem Inventar gehören.

*Uhrglasschalen*, kurz *Uhrgläser* genannt, sind sehr nützlich für die Untersuchung von Niederschlägen und Kristallen bei kleinen Chemikalienmengen, für Färbungsreaktionen, für bestimmte Nachweisreaktionen (Lackmuskreuz), für manche Sublimationen und zum Abdecken von Bechergläsern oder Kolben. Sie werden in 12 verschiedenen Außendurchmessern zwischen 45 mm und 300 mm hergestellt. Wir wählen Uhrgläser von 45 mm, 53 mm und 75 mm Außendurchmesser und kaufen von jeder Größe mindestens 2 Stück, von der kleinen Größe 3 Stück.

*Abzweigstücke* (T-Rohre, Y-Rohre) gestatten es, Verzweigungen von Leitungsverbindungen vorzunehmen. Uns reichen 2 T-Stücke von 8 mm Außendurchmesser.

*Trichter.* Wir unterscheiden einfache Glastrichter mit kurzem oder langem Stiel, Analysentrichter, Pulvertrichter und Tropftrichter. Einfache Glastrichter dienen uns zum Umfüllen von Flüssigkeiten und zum Filtrieren. Aus dem Angebot von 12 Größen wählen wir je 1 Trichter von 35 mm, 70 mm und 100 mm Trichterweite aus. (Die dazu passenden Rundfilter müssen Durchmesser von 50, 120 bzw. 160 mm haben.)

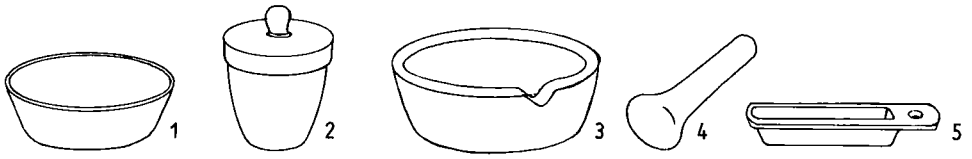
Ohne Analysentrichter kommen wir zunächst aus. Auch Pulvertrichter können wir entbehren. Nicht so ist es mit dem Tropftrichter. Wir lesen über ihn im Abschnitt „Spezielle Geräte".

*Bechergläser* sind vielseitig einsetzbar. Weil sie dünnwandig sind, lassen sich in ihnen Flüssigkeiten erhitzen. Außerdem brauchen wir sie, um Lösungen herzustellen. In wassergefüllten Bechergläsern spülen wir Pipetten aus. Während des Arbeitens kann man darin auch Rückstände sammeln. Wir brauchen wenigstens 2 Stück von 100 ml Inhalt, 2 Stück von 250 ml Inhalt und 1 bzw. 2 der niedrigen Form von 600 ml Inhalt. Gläser der niedrigen Form sind stets mit einem Ausguß versehen. Bei der hohen Form wählen wir ebensolche.

*Kolben.* Neben komplizierten Spezialausführungen werden insbesondere Erlenmeyer-, Rund- oder Stehkolben hergestellt. Es gibt Erlenmeyerkolben weithalsig und enghalsig, Kurzhalsrundkolben enghalsig und weithalsig sowie Langhalsrundkolben, Kurzhalsstehkolben und Langhalsstehkolben. Bei der Anschaffung sollten wir dem Jenaer Geräteglas 20 (schwarzer oder roter Längsstreifen im Glas) den Vorzug geben, da sie beim Erhitzen weniger leicht zerspringen. Wir kommen gut aus mit 2 Stück 25 ml Erlenmeyerkolben enghalsig, 1 Stück 100 ml Erlenmeyerkolben weithalsig, 2 Stück 300 ml Erlenmeyer enghalsig, 2 gleicher Sorte weithalsig und 1 bis 2 Stück Erlenmeyer à 500 ml enghalsig.

Außerdem empfiehlt es sich, 2 Stück Rund- oder Stehkolben 50 ml Kurzhalskolben enghalsig und 2 Stück Langhalskolben à 250 ml anzuschaffen.

*Retorten.* Jahrhundertelang Symbol der Chemie, sind die Retorten mit der Entwicklung von Schliffgeräten außer Mode gekommen. Da Geräte mit Schliffverbindungen für




1.4. Geräte aus Porzellan: 1 — Abdampfschale, 2 — Porzellantiegel mit Deckel, 3 — Reibschale, 4 — Pistill, 5 — Porzellanschiffchen

uns zu teuer sind und Gummianschlüsse bei aggressiven Stoffen nicht verwendet werden können, brauchen wir für einige wenige Versuche eine Retorte von etwa 250 ml Inhalt. Günstig ist es, wenn diese einen Tubus, eventuell sogar mit Schliffstopfen, besitzt. Anstelle einer passenden Vorlage können wir notfalls einen Langhalsrundkolben verwenden.

*Standzylinder* benötigen wir zum Auffangen von Gasen. Wir wählen solche mit umgelegtem plangeschliffenem Rand. Zwei Stück von 150 mm Höhe und 60 mm Durchmesser reichen aus oder können durch Meerrettichgläser, schlanke Konservengläser usw. ersetzt werden.

*Pneumatische Wanne.* Eine Glaswanne ist für das Auffangen von Gasen über Sperrflüssigkeiten erforderlich. Sie eignet sich als Unterlage bei Versuchen, bei denen ein Zerspringen eines Glases befürchtet werden muß. Solche Wannen sind rechteckig oder rund. Kleine Aquariengefäße eignen sich dafür. Eine Fotoschale oder eine Kunststoffschüssel stellt einen vollwertigen Ersatz dar. Beim Arbeiten nach der Halbmikromethode verwenden wir Kristallisierschalen von etwa 115 mm Außendurchmesser.

### 1.3.2. Geräte aus Porzellan

*Abdampfschalen* sind dünnwandige Porzellangefäße in flacher oder halbtiefer Ausführung, die ebenso wie dünnwandige Glasgefäße ein Erhitzen vertragen, ohne zu zerspringen. Wir empfehlen die Anschaffung von 2 flachen Abdampfschalen von 50 mm Durchmesser und 1 flachen von 100 mm Durchmesser.

*Porzellantiegel* sind dünnwandige Gefäße, die in verschiedenen Ausführungen (niedrig, mittelhoch, hoch) hergestellt werden. Sie sind beiderseitig glasiert. Oft werden sie mit Deckel geliefert. Wenn wir die Gelegenheit haben, sollten wir 2 mittelhohe Tiegel von 25 mm Durchmesser und 1 von 40 mm Durchmesser kaufen.

Dabei denken wir aber auch an die Anschaffung von Tondreiecken. Für den 25-mm-Tiegel müßte es 40 mm Schenkellänge haben, das Tondreieck mit 60 mm Schenkellänge könnte den 40-mm-Tiegel aufnehmen.

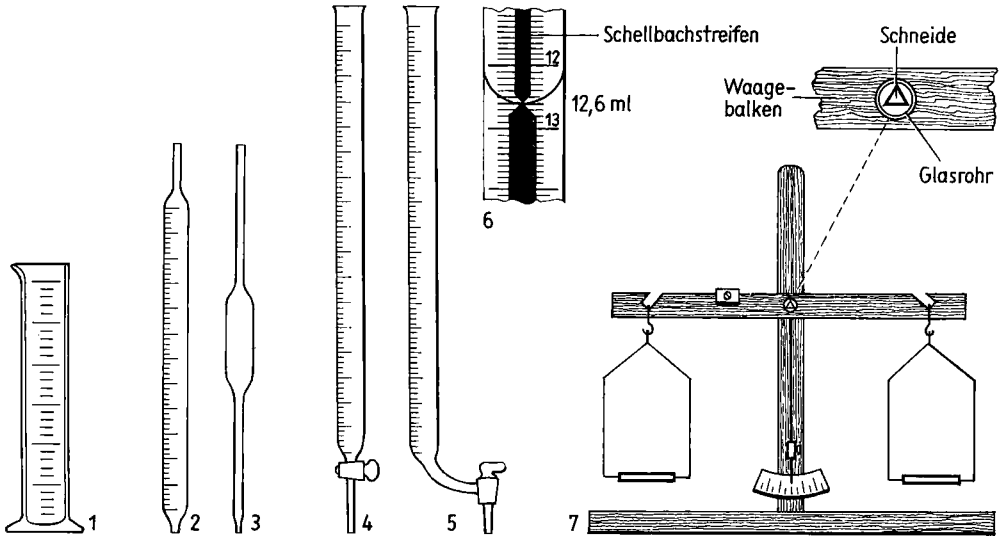
*Reibschalen mit Pistill* dienen zum Zerreiben fester Stoffe. Sie haben dicke Wände und sind innen nicht glasiert. Das Pistill ist ein stielförmiges Gerät, das in eine Kugel ausläuft. Eine Eisenplatte und ein Hammer können uns teilweise die Reibschale ersetzen. Wir empfehlen die Anschaffung einer Reibschale mit einem Innendurchmesser von 90 mm (Länge des Pistills 100 mm). Wer vorwiegend in Halbmikrotechnik arbeitet, wird auf den „Freiberger Mörser" (flacher Mörser, Innendurchmesser 45 mm) zurückgreifen.

*Porzellanschiffchen* werden auch Glühschiffchen genannt, weil man in ihnen vorwiegend Stoffe glüht oder auch verbrennt. Sie haben die Form eines schlanken Troges. Beim Kauf achten wir darauf, daß die größte Breite nicht mehr als 14 mm beträgt, dann lassen sie sich noch gut in unsere Verbrennungsrohre mit der lichten Weite von 16 mm einführen. Der als Öse ausgeführte Griff erleichtert das Herausziehen aus dem Verbrennungsrohr, wenn wir einen Draht verwenden, den wir 3 bis 4 mm von seinem Ende rechtwinklig gebogen haben.

### 1.3.3. Meßgeräte

Oft müssen wir bei Versuchen das Volumen oder die Masse der einzusetzenden Stoffe bestimmen. Bei einer Vielzahl von Versuchen kommen wir ohne Temperaturkontrolle nicht aus.

*Meßzylinder* sind mit einer Skale versehene Standzylinder, die wohl eine rasche, aber nicht sehr genaue Volumenbestimmung er-




1.5. Meßgeräte: 1 — Meßzylinder, 2 — Meßpipette, 3 — Vollpipette, 4, 5 — Büretten, 6 — Ablesung bei Meßgeräten, 7 — selbstgebaute Waage

möglichen. Meist sind sie auf Auslauf geeicht, was durch ein eingeätztes A angezeigt wird. Das Volumen, das wir an der Skale ablesen, ist durch Ausgießen aus dem Gefäß tatsächlich entnommen worden. Beim Eichen wurde demzufolge berücksichtigt, daß stets ein geringes Flüssigkeitsvolumen durch Adhäsion an den Wänden des Meßgefäßes hängenbleibt.

Es gibt auch Meßzylinder, die auf Einguß geeicht wurden.
Wir finden auf ihnen neben der Eichtemperatur ein eingeätztes E.

Meßzylinder erhalten wir auch in Fotogeschäften. Wir sollten uns einen mit 10 ml Inhalt und einen mit 250 ml Inhalt zulegen.

*Pipetten.* Wir unterscheiden zwischen der Vollpipette und der Meßpipette. Eine Vollpipette ist ein Glasrohr, das in der Mitte zylindrisch erweitert und an seinem unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. Über der Erweiterung ist die Eichmarke eingeritzt. Eine Vollpipette gestattet demzufolge nur das Abmessen eines bestimmten Volumens (0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50; 100; 200 ml).

Die Flüssigkeit wird mit dem Mund oder bei ätzenden und giftigen Stoffen mit der Wasserstrahlpumpe, einem Gummiball oder einem Glaskolben eingesaugt. Das obere Ende wird dann rasch mit dem Finger verschlossen. Wir lüften danach den Finger, damit die Flüssigkeit auslaufen kann, bis der untere Meniskus dem Eichstrich aufsitzt. Um Parallaxenfehler zu vermeiden, bringen wir die Pipette beim Ablesen in Augenhöhe. Vollpipetten sind auf Auslauf geeicht.

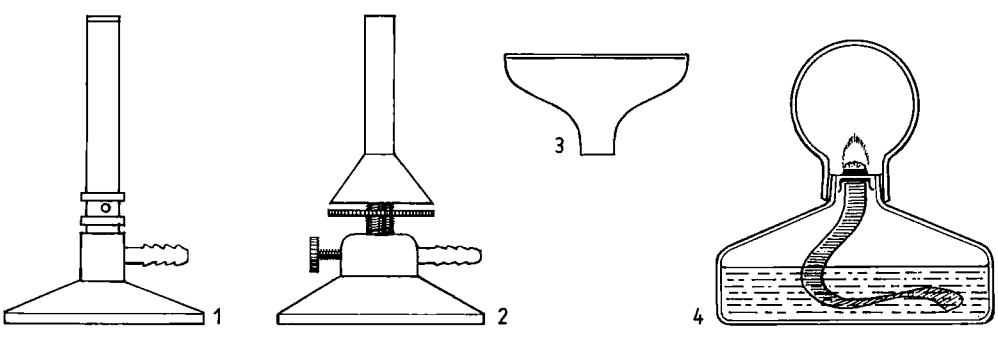
Meßpipetten gibt es für teilweisen und völligen Auslauf.
Bei der Form mit völligem Auslauf beginnt die Teilung im unteren Teil, d. h. an der Auslaufspitze. Der oberste Teilstrich gibt demzufolge den Gesamtinhalt (Nenninhalt) an. Meßpipetten gestatten oft auch die Entnahme kleinster Flüssigkeitsvolumina, z. B. 0,1 und sogar 0,01 ml.

*Büretten.* Eine Bürette ist ein graduiertes Glasrohr mit einem geraden oder einem seitlichen Hahn. Sie dient zur genau bemessenen Zugabe von Flüssigkeiten, beispielsweise beim Titrieren. Für den Anfang kommen wir ohne Bürette aus. Bei einiger Übung können wir sie durch eine Pipette ersetzen. Später schaffen wir uns eine Bürette mit einem Nennmeßbereich von 25 ml an. Dabei genügt uns eine Skalenteilung in 0,1 ml. Wir sollten uns aber für eine Bürette mit Schellbachstreifen entscheiden, weil dieser eine wesentliche Hilfe beim Ablesen darstellt (siehe Zeichnung).

*Thermometer.* Ein Laborthermometer (Einschlußthermometer oder Stabthermometer) von 0 bis 300 °C oder von 0 bis 400 °C sollte nach Möglichkeit angeschafft werden. Für viele Versuche reicht uns schon ein Meßbereich bis 120 °C. Bei den wenigen Versuchen mit Kühlmischungen setzen wir Kühlschrankthermometer ein.

*Waage.* Nachdem Lavoisier und andere Chemiker sehr genaue Waagen einsetzten, wurde die Chemie erst zur exakten Wissenschaft. Für unsere Versuche kommen wir ohne Waage nicht aus. Im allgemeinen haben wir Massen zwischen 100 mg und 50 g zu bestimmen. Selbst Briefwaagen haben keine genügende Empfindlichkeit, von Küchenwaagen ganz zu schweigen. Sehr schön sind die sogenannten Hornschalenhandwaagen, die an jedem Stativ aufgehängt werden können. Die Belastbarkeit dieser Waagen beträgt meist 100 g, die Wägegenauigkeit 10 mg. Wer Geschick und Selbstvertrauen besitzt, sollte auch versuchen, eine einfache Waage selbst zu bauen. Gleiches gilt für die Anfertigung von Wägestücken. 1-g-, 2-g-, 5-g- und 10-g-Wägestücke fertigen wir aus Messing (starker Draht oder Stangen), Bruchgrammstücke aus weißem Karton, an den wir nach oben dünnen Kupferdraht ankleben (Epoxidharz). Er dient zur Handhabung der Bruchgramme. Durch Verkürzen des Drahtes erreichen wir die gewünschte Masse. Dabei beachten wir, daß Bruchgramme von 1, 10 und 100 mg dreieckige Form, von 2, 20 und 200 mg quadratische Form, von 3, 30 und 300 mg rechteckige Form und von 5, 50 und 500 mg sechseckige Form haben.

1.6. Brenner: 1 — nach Bunsen, 2 — nach Teclu, 3 — Schlitzaufsatz, 4 — Spirituslampe aus Glas




### 1.3.4. Brenner, Heizplatten und Zubehör

Das Gelingen vieler Versuche ist von einer geeigneten Wärmequelle abhängig. Der klassische Heizer des Chemikers ist der Bunsenbrenner. Wer zu Hause einen Stadtgasanschluß hat, sollte sich 1 oder 2 Bunsenbrenner anschaffen. Wenn möglich, sollte einer davon mit einer Sparflamme ausgerüstet sein (Landmann-Brenner). Letztgenannte eignen sich sehr gut für Arbeiten im Halbmikromaßstab.

Das Prinzip des Brenners ist uns aus der Schule bekannt. Trotzdem werden immer wieder Fehler gemacht. Wir wollen uns deshalb die wichtigsten Bedienungsregeln ins Gedächtnis rufen.

Zum Anzünden schließen wir zunächst die Luftzufuhr, öffnen danach die Gaszufuhr, entzünden dann das ausströmende Gas und stellen schließlich durch Drehen an der Luftregulierung die gewünschte Flammenart ein. Beim Kleiner- oder Größerstellen der Flamme drehen wir stets zuerst die Luft weg, verändern danach die Gaszufuhr und stellen schließlich durch Drehen an der Luftregulierung die gewünschte Flamme ein.

Die heißeste Flamme wird bei geöffneter Luftzufuhr im äußeren, nichtleuchtenden Saum erzielt. Ist der Gasdruck zu gering oder die Luftzufuhr zu groß, kann die Flamme „zurückschlagen". Sie brennt dann an der Gasaustrittsdüse, der Brenner beginnt eigentümlich zu rauschen oder zu pfeifen. Das Brennerrohr erhitzt sich dabei sehr stark, und es kann bis zum Verbrennen des Gummischlauches kommen. Wir lassen Gasbrenner deshalb nur unter Aufsicht brennen. Beim Zurückschlagen stellen wir die Gaszufuhr ab, lassen den Brenner erkalten und nehmen ihn dann erneut in Betrieb.

Zum Erhitzen von Rohren ist ein Schlitzaufsatz sehr zweckmäßig. Größere Apparate (Bechergläser, Kolben usw.) können rascher auf der Flamme eines Haushaltgasbrenners erwärmt werden. Wir dürfen aber die Flamme niemals direkt auf diese Geräte richten, sondern verwenden stets ein Drahtnetz mit Asbesteinlage. Direkt in der Flamme dürfen nur Reagenzgläser, Rohre, Tiegel und Porzellanschalen oder -schiffchen erhitzt werden.

Wer kein Stadtgas zur Verfügung hat, kann Spiritus-, Propan- und Benzinbrenner benutzen. Besonders kommen die als Campingartikel angebotenen Fabrikate in Frage. Spezielle Laborbrenner für Spiritus- und Benzinbetrieb sind gleichfalls erhältlich, jedoch nicht billig. Bei allen Brennern beachten wir Bedienungs- und Schutzvorschriften sehr genau.

Elektrische Heizplatten eignen sich vorzüglich zum Erhitzen von Gläsern oder Kolben auf mittlere Temperaturen. Selbstverständlich kommen nur intakte, abgedeckte Platten mit einwandfreien Anschlüssen in Frage.

Ein besonders schonendes Erwärmen von größeren Glasgeräten ist mit Hilfe von Wasser- und Sandbädern möglich. Dabei wird nicht nur die Gefahr des Zerspringens herabgesetzt, sondern auch die bessere Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur gewährleistet. Wasserbäder für kleine Kolben und Abdampfschalen können wir uns aus alten Konservendosen leicht basteln, wenn wir nicht einfach wassergefüllte Bechergläser benutzen wollen. Als Sandbad verwenden wir eine Eisenschale (alter Tiegel, Kasserolle oder Topf), die wir mit einer 2 bis 3 cm starken Schicht aus möglichst feinem Sand füllen. Das Sandbad muß vor der ersten Verwendung gut ausgeglüht werden. Die zu erhitzenden Gefäße werden direkt auf den Sand aufgesetzt. Zu beachten ist, daß ein Sandbad die Wärme lange hält, die Apparaturen also nur sehr langsam auskühlen.

### 1.3.5. Flaschen

Wir brauchen sie in großer Anzahl und in den verschiedensten Größen zum Aufbewahren der Chemikalien. Der Handel bietet Chemikalienflaschen in Rundform oder Steilbrustform enghalsig oder weithalsig an. Diese Flaschen haben Nenninhalte von 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 oder 2000 ml. Wir können viel Geld sparen, wenn wir gebrauchte Arzneiflaschen usw. sammeln, wobei jedoch die Reinigung einige Mühe macht. Hier hilft am besten heißes Wasser, Schrubben mit Scheuersand und Flaschenbürste und sorgfältiges Reinigen mit Haushaltreinigungsmitteln. Milch-, Bier- und Schnapsflaschen schließen wir dagegen grundsätzlich aus, damit Verwechslungen von Chemikalien mit Nahrungsmitteln unbedingt vermieden werden. (Die Aufbewahrung von Chemikalien in derartigen Gefäßen ist gesetzlich verboten!)

Für die meisten Flüssigkeiten genügen einfache Glasflaschen mit Korkstopfen oder Schraubverschlüssen. Bei sauberen organischen Stoffen ist ein Umwickeln des Stopfens mit Aluminiumfolie zu empfehlen. Reagenzien, die tropfenweise zugesetzt werden (Indikatoren), bewahren wir in kleinen Arzneiflaschen mit Tropfverschlüssen auf (Flaschen für Nasentropfen usw.).

Für stark ätzende Chemikalien (Laugen, viele Säuren) wählen wir Gummi- oder Polyethylenstopfen als Verschlüsse.

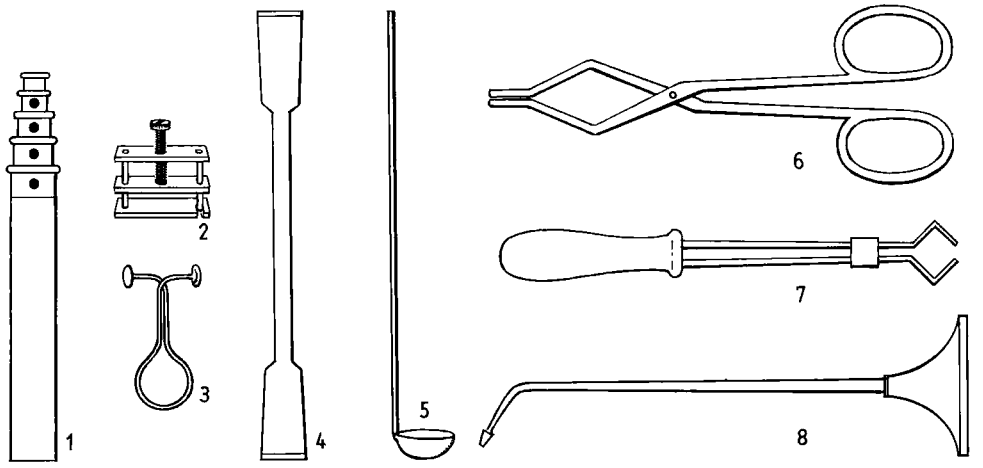
Konzentrierte Mineralsäuren und andere sehr aggressive Chemikalien sind in Flaschen mit Schliffstopfen aufzubewahren. Die neuerdings in zunehmendem Maße erhältlichen Polyethylenflaschen eignen sich jedoch noch besser, da sie unzerbrechlich sind und allen gängigen Chemikalien, mit Ausnahme konzentrierter Schwefelsäure, widerstehen.

Pulver lassen sich in enghalsige Gefäße nur schwer einfüllen und sind häufig gar nicht wieder herauszubekommen. Die meisten festen Stoffe bewahren wir daher in weithalsigen Pulverflaschen oder -gläsern mit aufschraubbarem Kunststoffdeckel auf.

Es ist unbedingt erforderlich, alle Flaschen einwandfrei und dauerhaft zu etikettieren und bei giftigen Stoffen ein entsprechendes Giftschild anzubringen.

### 1.3.6. Verschiedene Hilfsmittel

*Stopfen* aus Gummi und Kork brauchen wir mit verschiedenen Durchmessern. Gummi-




1.7. Verschiedene Hilfsmittel: 1 — Korkbohrersatz, 2 — Quetschhahn zum Schrauben (nach Hoffmann), 3 — Quetschhahn zum Drücken (nach Mohr), 4 — Doppelspatel, 5 — Verbrennungslöffel, 6 — Tiegelzange, 7 — Reagenzglashalter aus Metall, 8 — Lötrohr

stopfen sind verhältnismäßig teuer, sie sind jedoch für komplizierte Apparaturen sowie für ätzende Chemikalien unentbehrlich. Die Stopfen sollen stets gut passen. Stopfen, die in das Gefäß hineinrutschen oder nur locker aufsitzen, gehören zu den häufigsten Gefahrenquellen. Wir achten daher bereits beim Einkauf von Gummistopfen auf die richtige Größe. Einschmieren mit Glyzerin erhält Gummistopfen bei längerer Lagerung im elastischen Zustand. Ein Teil der Gummi- und Korkstopfen ist mit 1, 2 oder 3 Bohrungen zu versehen, in die unsere Biegeröhren hineinpassen. Für unsere Zwecke reicht ein Korkbohrersatz mit 3 Bohrern. Wir können uns auch selbst einen Stopfenbohrer durch Anschärfen eines Rohres (Scheibengardinenstange) mit Hilfe einer Rundfeile anfertigen. Auch mit schnellaufenden Spiralbohrern (Bohrmaschine) lassen sich Gummistopfen sehr gut durchbohren. Wir besorgen uns auch einige durchbohrte Blechscheiben, die bei Versuchen unter hohen Temperaturen den Stopfen vor dem Ansengen schützen.

*Schlauch.* Wir benötigen einige Meter dünnen Schlauch zum Verbinden der Biegerohre. Er soll auf das Glasrohr straff passen. Außerdem brauchen wir Gas- und Wasserschlauch üblicher Stärke. Die erforderlichen Mengen richten sich nach der Entfernung der Anschlüsse.

*Quetschhähne.* Mit ihnen wollen wir die Durchlaßfähigkeit von Gummischläuchen ganz oder teilweise verändern. Mit dem Quetschhahn nach Mohr können wir den Schlauch lediglich vollkommen abquetschen, den Normalzustand aber auch sehr schnell wieder herstellen.

Der Quetschhahn nach Hoffmann ist zum Schrauben. Er gestattet eine beliebige Veränderung der Schlauchweite. Von dieser Art benötigen wir 2 Stück.

*Spatel und Löffel.* Spatel dienen zum Handhaben kleiner Substanzmengen. Wir stellen uns am besten Doppelspatel aus starkem Aluminium- oder Stahldraht her, indem wir die Enden breitklopfen. Die Ränder glätten wir mit Schleifpapier.

Als Löffel verwenden wir Limonadenlöffel aus Plast (meist Polystyrol).

*Zangen* helfen uns, Brandwunden zu vermeiden. Die beliebteste Form ist die Tiegelzange. Die Anschaffung einer solchen Zange mit einer Länge von 15 oder 20 cm lohnt sich. Außerdem legen wir eine Kohlenzange, eine Kombizange und eine Pinzette bereit.

*Bürsten.* Mit ihrer Hilfe, mit Wasser und Haushaltreinigungsmitteln entfernen wir Schmutz und Chemikalienreste aus Reagenzgläsern, Kolben und Bechergläsern. Wir erwerben sie in Haushaltwarengeschäften oder beim Bürstenmacher und kaufen mehrere Stück in verschiedenen Größen. Das Fehlen

von Borsten an Reagenzglasbürsten ist die häufigste Ursache für das Durchstoßen der Gläser. Deshalb sollten wir den Draht der Bürste so in die Hand nehmen, daß ein Einführen nur bis dicht über den Boden des Glases möglich ist.

*Dreikantfeile.* Mit ihrer Hilfe trennen wir Glasröhren. Auch Ampullensägen, wie sie Ärzte und Apotheker verwenden, leisten uns gute Dienste.

*Filterpapier* wird außer beim Filtrieren auch als weiße Unterlage und zum Aufsaugen verschütteter Chemikalien verwendet. Wir besorgen uns einige Bogen mittelhartes Filterpapier. Daraus können wir uns Rundfilter selbst in den gewünschten Größen schneiden. Kaffeefilter eignen sich nur zum Filtrieren grober Niederschläge. Rundfilter und Filterpapierbogen werden unter anderem in folgenden Qualitäten angeboten:

3 weich — für grobe Niederschläge,

3 mittel — für mittelfeine Niederschläge (Das benötigen wir vorwiegend.),

3 hart — für feine Niederschläge,

ferner 388 weich, 389 mittel, 390 hart und 391 extrahart als aschearme Filterpapiere für quantitative Arbeiten. (Der Aschegehalt des einzelnen Papieres ist bei der jeweiligen Charge auf der Packung aufgedruckt zu finden.)

*Magnesiastäbchen.* Sie entstehen aus einer Mischung von Magnesiumoxid (gebrannte Magnesia, Magnesia usta) und Kaolin und haben eine Länge von 140 mm und einen Durchmesser von etwa 1,7 mm. Sie sind temperaturbeständig bis 1300 °C. Wir benötigen sie für Flammenfärbungen und für Boraxperlen. Als Ersatz eignen sich Haltedrähte von Lampenwendeln, die wir aus möglichst großen Glühlampen entnehmen.

*Magnesiarinnen* sind aus dem gleichen Material wie die Stäbchen gepreßt. Auf ihnen können wir Schmelz- und Glühversuche ausführen.

*Blauglas.* Unter dem Namen Cobaltglas ist es in jedem Labor zu finden. Zum Nachweis von Kalium bei Flammenfärbungen dient es zur Absorption des gelben Natriumlichtes, denn Natrium ist nahezu ständiger Begleiter des Kaliums. Ein Stück in den Abmessungen 50 × 50 mm reicht aus.

*Bunsenventil.* Es soll, auf Geräte aufgesetzt, das Eindringen von Außenluft verhindern, den Gasaustritt aber ermöglichen. Das Ventil besteht aus einem etwa 5 cm langen Stück Laborschlauch, in dessen Mitte wir mit einer Rasierklinge einen etwa 1 cm langen Längsschlitz anbringen. An einem Ende schieben wir den Schlauch über ein passendes Glasrohrstück, das wir später in einen Stopfen einsetzen können. Das andere Schlauchende wird durch ein Stück Glasstab oder einen kleinen Stopfen verschlossen.

Bei Überdruck in dem Gerät, auf das wir das Bunsenventil gesetzt haben, entweicht die Luft bzw. das Gas durch den Schlitz nach außen. Herrscht Unterdruck, so werden die Gummiflächen des Schlitzes so aneinandergepreßt, daß ein Eindringen von Außenluft unmöglich wird.

*Reagenzglashalter.* Die einfache Form besteht aus Holz. Ein Selbstbau aus Sturmklammern lohnt sich nur für Halbmikrogläser. Reagenzglashalter aus Metall sind zwar teurer, haben aber eine fast unbegrenzte Lebensdauer.

An unseren Arbeitsplatz gehören auch 2 Stückchen Gasschlauch von 1 bis 2 cm Länge. Wir schneiden sie längs auf. Auf den Daumen und den Zeigefinger der rechten Hand geschoben, klemmen sie dort fest und ermöglichen uns, sogar heiße Glasgeräte anzufassen.

*Lötrohr* benötigen wir zur Erzeugung heißer Flammen auf kleinstem Raum, wie sie beispielsweise für Metalluntersuchungen erforderlich sind. Wir können bei der Bunsenflamme sowohl oxydierend als auch reduzierend blasen.

Um Metalle aus Verbindungen herzustellen, ist ein Stück Holzkohle erforderlich.

*Kleinmaterial.* Am Arbeitsplatz halten wir stets eine Reihe weiterer Hilfsmittel bereit. Dazu gehören unter anderem Drähte verschiedener Art und Stärke, eine Schere, Holzspäne, Holzklötze zum Unterbauen, ein paar kleinere Holzklötze mit Bohrungen zur Aufnahme von Reagenzgläsern, Porzellan- und Tonscherben (letztere als Siedesteine), eine Flasche mit Glaswolle, ein alter Schraubenzieher sowie ein Taschenmesser.

## 1.4. Spezielle Geräte

### 1.4.1. Kühler

Sowohl beim Destillieren als auch beim Erhitzen unter Rückflußkühlung ist eine Kühlvorrichtung erforderlich. Als Kühlmittel wird normalerweise Leitungswasser verwendet. Daneben kann es notwendig sein, die Vorlage noch zusätzlich in eine Kältemischung einzutauchen.

Glaskühler bestehen aus einem inneren Rohr, das beim Liebigkühler (Mohrscher Kühler) gerade ist, bei modernen Ausführungen zur Vergrößerung der Oberfläche jedoch mit Kugeln versehen oder schlangenförmig gebogen ist, und aus einem äußeren Mantel, der vom Kühlwasser durchflossen wird. Der Selbstbau eines Kühlers ist möglich, indem man ein weites Rohr über ein engeres schiebt und mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen befestigt. Durch die zweite Bohrung führen wir winklig gebogene Glasrohre, an die das Kühlwasser angeschlossen wird. Jeder Kühler ist so zu betreiben, daß das Wasser unten einströmt, damit der Mantel immer mit Wasser gefüllt ist. Für die im vorliegenden Buch beschriebenen Versuche können wir stets eine ebenso einfache wie effektvolle Kühlvorrichtung anwenden: Wir wickeln einfach ein Stück dünnes Bleirohr auf das zu kühlende Glasrohr spiralig auf und schließen das Bleirohr mit Schlauch an die Wasserleitung an. Wegen der großen Wärmeleitfähigkeit von Metallen ist die Kühlwirkung sehr intensiv. Dünnes Bleirohr erhält man aus Bleikabel (Telefonkabel) durch Herausziehen der Seele. Wir beschaffen uns vom Elektroinstallateur 2 Stücke von je 0,5 bis 1 m Länge. Ein besonderer Vorteil dieser Kühlvorrichtung ist, daß sie sich jeder Versuchsanordnung sehr leicht anpassen läßt.

### 1.4.2. Tropftrichter

Tropftrichter benötigen wir bei zahlreichen Versuchen, vor allem auch bei der Erzeugung von konstanten Gasströmen. Sie werden in 4 verschiedenen Größen geliefert (50 ml, 100 ml, 250 ml und 500 ml). Die Stiellänge ist bei allen einheitlich und beträgt 25 cm. Sie können sich jedoch in der Form unterscheiden. So gibt es birnenförmige und zylindrische Tropftrichter. Wir geben einem birnenförmigen Trichter von 100 ml Inhalt den Vorzug.

Ein Ersatz ist durch einen Trichter, ein Schlauchstück mit Schraubquetschhahn und ein Glasrohr möglich.

### 1.4.3. Waschflaschen

Oft ist es notwendig, Gase zu waschen oder zu trocknen. Zu diesem Zweck leiten wir sie in einer Waschflasche durch geeignete Flüssigkeiten wie beispielsweise Natronlauge als Waschmittel bei Wasserstoff und Stickstoff, Wasser als Waschmittel bei Sauerstoff, Chlor und Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure als Trockenmittel bei Sauerstoff, Chlor, Schwefeldioxid und Kohlendioxid.

Eine einfache Waschflasche erhalten wir, wenn wir einem großen Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr einen einfach durchbohrten Stopfen aufsetzen und durch diesen ein langes Gaseinleitungsrohr fast bis zum Boden des Reagenzglases führen. Auch eine kleine Saugflasche läßt sich rasch in eine Waschflasche verwandeln.

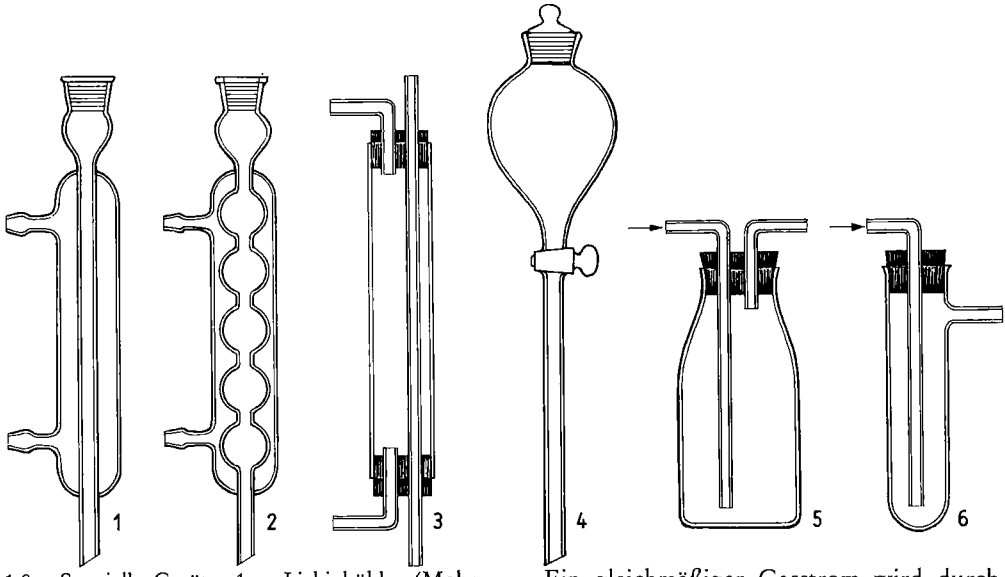
Wir achten sorgfältig auf richtige Anschlüsse (Gaseinleitung stets durch das längere Rohr), weil sonst die Gasflasche zur Spritzflasche wird und wir peinliche Überraschungen erleben.

### 1.4.4. Spritzflaschen

Wir benötigen 2 Stück. Eine größere von 500 ml Inhalt füllen wir mit Leitungswasser, die kleinere, die 250 ml faßt, mit destilliertem Wasser. Wir besorgen sie uns fertig oder setzen in eine Polyethylenflasche einen Stopfen mit gebogenem Steigrohr ein. Das Wasser können wir durch Zusammendrücken der Flasche hygienisch und dosiert entnehmen.

### 1.4.5. Gasentwickler

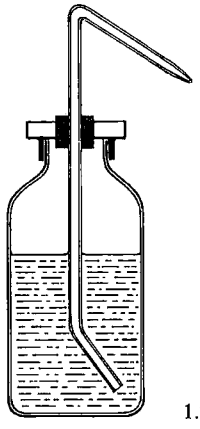
Zur Herstellung von Gasen aus einem festen Stoff und einer Flüssigkeit (etwa Wasserstoff



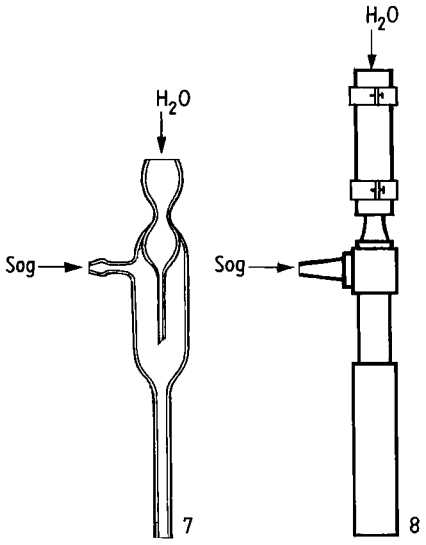

1.8. Spezielle Geräte: 1 — Liebigkühler (Mohrscher Kühler), 2 — Kugelkühler, 3 — selbstgebauter Kühler, 4 — Scheidetrichter, 5, 6 — Waschflaschen, 7 — Wasserstrahlluftpumpe aus Glas, 8 — Wasserstrahlluftpumpe aus Plast, 9 — selbstgebautes Gebläse

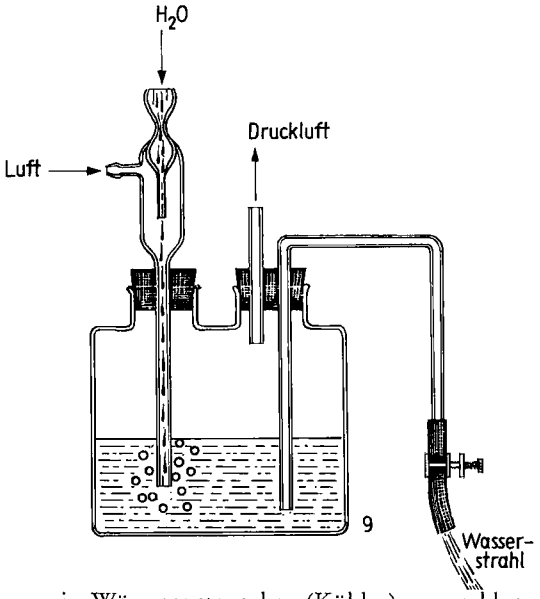
aus Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Kohlendioxid aus Marmorstückchen und verdünnter Salzsäure) benutzen wir einen einfachen Apparat, dessen Aufbau aus der Abbildung ersichtlich ist. Das Trichterrohr darf nicht zu kurz sein und muß ständig Flüssigkeit enthalten. Andernfalls drückt das Gas infolge seines Überdruckes die Flüssigkeit aus dem Rohr, und es kann Säure verspritzen. Vor dem Entwickeln des Gases geben wir die feste Substanz in das Gefäß und fügen dann ganz langsam die Flüssigkeit hinzu. Meist entsteht sofort eine lebhafte Gasentwicklung. Nur in einigen Fällen muß vorsichtig erwärmt werden. Auf keinen Fall dürfen wir den Leitungsweg verschließen, solange noch Gas entwickelt wird. Der Überdruck könnte sonst den Entwickler sprengen. Dagegen ist beim Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten, in denen sie sich leicht lösen, der Quetschhahn am Gasentwickler zu schließen, sobald die Gasentwicklung aufgehört hat. Andernfalls wird das im Entwickler noch enthaltene Gas aufgelöst, und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß strömt in den Entwickler.

Ein gleichmäßiger Gasstrom wird durch selbständige Einregelung mit Hilfe eines sogenannten Kippschen Apparates erzielt. Eine stark vereinfachte Ausführung für kleine Gasmengen können wir uns aus einem U-Rohr, einem Halbmikroreagenzglas mit durchstoßenem Boden, etwas Glaswolle, Stopfen mit Rohren und Quetschhähnen gemäß der Abbildung selbst bauen. Zur Inbetriebnahme füllen wir das U-Rohr etwa zur Hälfte mit der Flüssigkeit und setzen dann das Reagenzglas mit der festen Substanz ein. Bei geschlossenem Hahn wird die Flüssigkeit bald von dem erzeugten Gas verdrängt, und die Gasentwicklung hört auf.



1.9. Spritzflasche



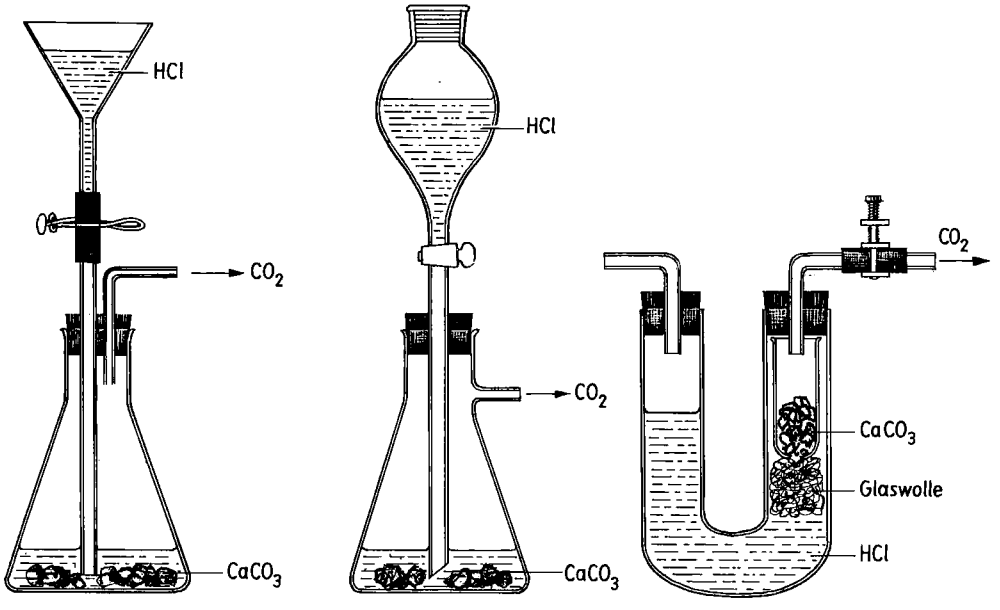

1.4.6. Destillationsanlagen

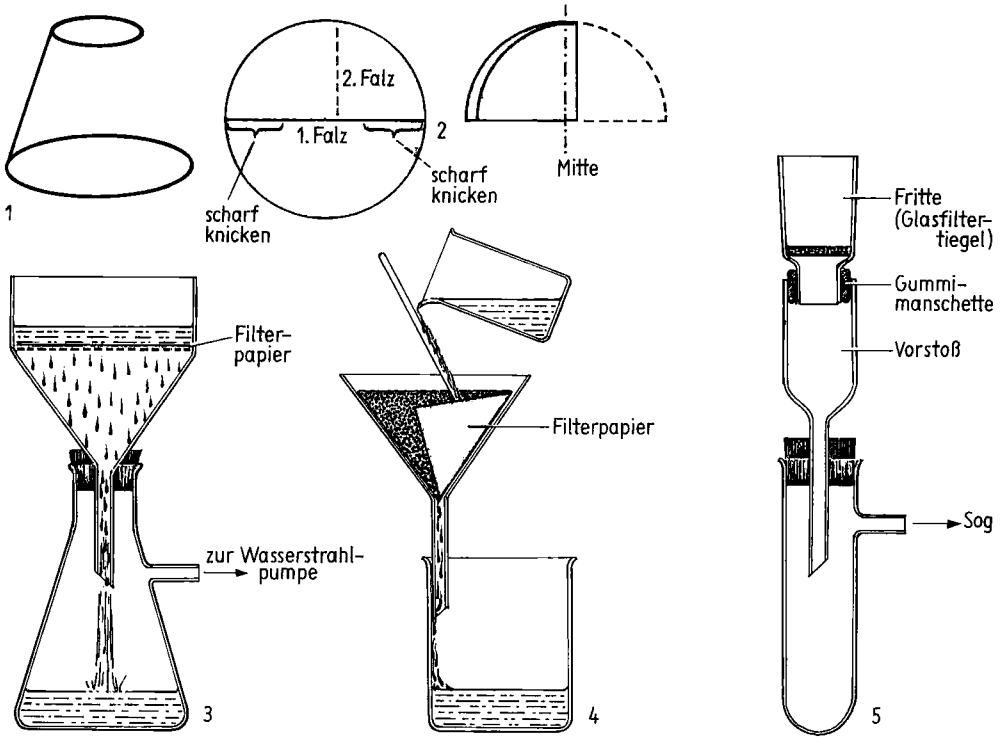
Wir brauchen sie in den verschiedensten Ausführungen für unsere Versuche sehr häufig. Die einzelnen Ausführungen werden im Text erläutert. Der grundsätzliche Aufbau ist stets der gleiche. An ein Destillationsgefäß wird ein Wärmeaustauscher (Kühler) angeschlossen. Von diesem läuft das Destillat in eine Vorlage.

1.4.7. Filtriergeräte

Im einfachsten Fall lassen sich Niederschläge von Flüssigkeiten durch Absitzenlassen (De-

1.10. Gasentwickler (z. B. für Kohlendioxid)






1.11. Filter- und Filtriergeräte:
1) Filtriergestell aus Draht,
2) Falten eines Rundfilters,
3) Filternutsche mit Saugflasche,
4) Filtrieren,
5) Fritte.

kantieren) trennen. Wenn jedoch eine trübe Flüssigkeit zurückbleibt, ist eine Filtration unerläßlich. Über Trichter und Filterpapiere wurde bereits gesprochen. Zum Filtrieren gehört aber auch die richtige Handhabung der Geräte. Es beginnt mit dem sachgemäßen Falten eines Rundfilters, das aus der beigefügten Abbildung hervorgeht. Der gefaltete Filter wird in den Trichter eingesetzt, mit einem Finger angedrückt und danach mit Wasser oder dem benutzten Lösungsmittel angefeuchtet. Der Trichter wird dann in das Filtriergestell, das wir uns aus Draht biegen oder aus Holz basteln, eingesetzt. Das lange Ende des Trichterstiels liegt dem darunterstehenden Becherglas in der Innenwand an. Die zu filtrierende Aufschlämmung lassen wir an einem schräg gehaltenen Glasstab in das Trichterinnere laufen, wie es in Abb. 1.11. dargestellt ist.

Bei voluminösen und auch bei feinkörnigen Niederschlägen ist die Filtrationsgeschwindigkeit oft gering. Dann empfiehlt sich die Filtration unter vermindertem Druck. Dazu brauchen wir eine Wasserstrahlpumpe, eine Saugflasche und eine Filternutsche oder einen Vorstoß mit Fritte (Glasfiltertiegel). Ihre Anordnung ist aus den Abbildungen ersichtlich. Bei Fritten entfällt die Verwendung von Filterpapier, weil sie eine eingeschmolzene Glassinterplatte enthalten. Fritten mit der eingeätzten Bezeichnung G3 oder G4 eignen sich für fast alle üblichen anorganischen analytischen Niederschläge (G — Glasart, Jenaer Geräteglas; 3 bzw. 4 — Korngröße der Platte).

### 1.4.8. Wasserstrahlluftpumpen

Wasserstrahlluftpumpen sind Vakuumpumpen, die auf der Sogwirkung eines Flüssigkeitsstrahls beruhen. Da zu ihrem Betrieb ein

ziemlich starker Wasserstrahl erforderlich ist, müssen wir sie mit kräftigem Schlauch und als Absicherung mit Schlauchschellen oder fest zusammengedrehtem Draht sehr gut am Wasserhahn befestigen.

Wasserstrahlluftpumpen werden aus Glas, Kunststoff oder Metall gefertigt.

Glaspumpen sind zwar wesentlich billiger als solche aus Metall oder Kunststoff, aber weniger leistungsfähig und haltbar.

Das zu evakuierende Gefäß müssen wir mit der Pumpe durch einen Vakuumschlauch verbinden. Das ist ein besonders dickwandiger Schlauch. Bei dünnen Schläuchen wird rasch die Verbindung unterbrochen, weil sich die Schlauchwände zusammenziehen. Alle zu evakuierenden Gefäße müssen in einwandfreiem Zustand sein, deshalb achten wir auch auf kleinste Sprünge. Gefäße mit flachen Böden dürfen wir nicht evakuieren, weil sie dem Luftdruck nicht widerstehen. Es sei denn, sie wurden für diesen Zweck konstruiert und sind demzufolge besonders dickwandig. So würden Erlenmeyer- oder Stehkolben leicht implodieren.

Verbindungen von Vakuumgeräten führen wir mit gutsitzenden Gummistopfen aus. Noch geeigneter sind gefettete Schliffe.

Es ist vorteilhaft, zwischen Wasserstrahlpumpe und Versuchsapparatur ein dickwandiges Gefäß (Filtrierflasche) einzuschalten, weil bei solchen Pumpen, die kein Rückschlagventil besitzen, die Gefahr besteht, daß Wasser in die Apparatur gelangt.

Aus Sicherheitsgründen tragen wir stets eine Schutzbrille, wenn wir mit Vakuum arbeiten!

Eindampfen im Vakuum oder gar Vakuumdestillationen sollten nur von solchen Lesern versucht werden, die bereits sehr eingehende experimentelle Erfahrungen gewonnen haben. Dabei ist auch unbedingt der Rat eines Fachmanns einzuholen bzw. weitere Literatur nachzuschlagen.

### 1.4.9. Elektrochemische Geräte

Entsprechend ihrer hervorragenden technischen Bedeutung wird im vorliegenden Buch eine Reihe von elektrochemischen Versuchen beschrieben. Für Elektrolysen, d. h. für Zerlegung von Stoffen durch elektrischen Strom, brauchen wir eine Gleichstromquelle niederer Spannung, jedoch nicht zu kleiner Stromstärke. Zwar können einfache elektrolytische Versuche bereits mit einer Taschenlampenbatterie oder 3 bis 6 hintereinandergeschalteten Monozellen durchgeführt werden, viel leistungsfähiger ist jedoch ein Bleiakkumulator von 6 oder 12 V und nicht zu kleiner Ladekapazität. Viele von uns werden sich sicher eine ausgediente Motorrad- oder, noch besser, Autobatterie beschaffen können. Diese Batterien reichen für unsere Zwecke gewöhnlich noch aus, sie halten jedoch die Ladung nur noch relativ kurze Zeit. Wir müssen die Versuche daher sorgfältig vorbereiten und gleich nach dem Laden der Batterie durchführen.

Wegen der geringen Spannung brauchen wir bei solchen Batterien natürlich keine Schäden beim Berühren der Drähte zu befürchten. Trotzdem muß es uns eine Selbstverständlichkeit sein, auch bei niedriger Spannung die Leitungsanschlüsse sorgfältig auszuführen. Sicher haben wir einen Freund, der Radiobastler ist und uns beraten kann. Wir weisen besonders darauf hin, daß an mangelhaften Kontakten Fünkchen auftreten können, durch die eine Entzündung brennbarer Gase (z. B. Wasserstoff) erfolgen kann.

Zwischen die Elektrolysezelle und die Stromquelle sollte in den meisten Fällen ein Widerstand eingeschaltet werden. Am besten ist natürlich ein Schiebewiderstand von etwa 10 Ohm und nicht zu kleiner Belastbarkeit (1 bis 5 A).

Quantitative elektrochemische Messungen lassen sich nur durchführen, wenn die Stromstärke kontrolliert wird. Wer die Möglichkeit hat, ein Amperemeter oder ein Multizet zu beschaffen, sollte den Strom kontrollieren.

Die Ausführung der Elektrolysezellen richtet sich nach dem elektrochemischen Prozeß und wird im Text behandelt.

## 1.5. Die Bearbeitung von Glas

Glasröhrchen sind unentbehrlich als Verbindungsstücke beim Aufbau der verschiedensten Apparaturen. Dazu müssen die käufli-

chen Glasrohre jedoch zerschnitten, geglättet und gebogen werden. Jeder junge Chemiker muß sich daher einige Grundkenntnisse über die Bearbeitung von Glas aneignen.

### 1.5.1. Brenner

Abgesehen vom Schneiden und Schleifen, ist bei der Bearbeitung von Glas erforderlich, die Gegenstände bis zum Erweichen des Glases zu erhitzen. Im Gegensatz zu kristallisierten Stoffen besitzen Gläser keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sie werden zuerst plastisch, dann zäh- und schließlich dünnflüssig. Eines der wichtigsten und schwierigsten Probleme bei der Glasbearbeitung ist es, die günstigste Temperatur einzuhalten. Zur Bearbeitung von Weichglas braucht man eine Temperatur von 450 bis 600 °C. Jenaer Geräteglas 20 und andere schwerschmelzbare Gläser lassen sich erst oberhalb 600 °C verformen.

Für viele einfache Arbeiten reicht ein starker Bunsenbrenner aus. Ein Schlitzaufsatz ist für das Biegen von Glasröhren sehr vorteilhaft. Wer stärkere Glasröhren bearbeiten oder Fertigkeiten im Ansetzen von Glasröhren und im Glasblasen erwerben will, benötigt allerdings eine Gebläselampe. Im Gegensatz zum Bunsenbrenner wird sie mit Druckluft betrieben. (Glasbläser verwenden sogar einen Zusatz von reinem Sauerstoff.) Für die Luftversorgung einer Gebläselampe kann man sich mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein Wassergebläse aufbauen. Auch ein Fön und manche Staubsauger eignen sich.

### 1.5.2. Schneiden von Röhren

Bei dünnen Biegeröhren ritzen wir das Glas an der gewünschten Stelle mit Hilfe einer Dreikantfeile oder eines sogenannten Glasmessers aus gehärtetem Stahl an. Dann umfassen wir das Rohr möglichst nahe beiderseits der Ritzstelle (Anfänger sollten ein Tuch verwenden, um die Hände vor eventuellen Glassplittern zu schützen) und brechen es unter gleichzeitigem Ziehen auseinander. Nach einiger Übung erhalten wir Bruchflächen, die fast eben sind.

Vor der Verwendung von Glasröhren runden wir die scharfen Kanten an den Bruchstellen ab, indem wir das Rohr kurze Zeit in die Bunsenflamme halten. Sobald das Glas zu leuchten anfängt, runden sich die Ränder ab. Nicht abgerundete Ränder führen leicht zu unangenehmer Verletzung und schädigen außerdem Gummistopfen und Schläuche.

Beim Einführen von Glasröhren in Stopfen und Schläuche feuchten wir das Rohrende mit Glyzerin oder wenigstens mit Wasser an, um die Gleitfähigkeit zu erhöhen. Wir fassen das Glasrohr immer ganz kurz hinter dem einzuführenden Ende an, sonst entsteht ein langer Hebelarm, und es gibt leicht Bruch.

Stärkere Glasrohre können wir auf die oben beschriebene Weise nicht schneiden. Wir müssen sie »sprengen«, wofür es zahlreiche Rezepte gibt, die freilich alle nicht recht zuverlässig sind. Am einfachsten ritzen wir das Rohr ringsherum gleichmäßig an. Dann halten wir einen Glasstab in die nichtleuchtende Bunsenflamme, bis das vordere Ende gelb glüht und ein zähflüssiger Tropfen entsteht. Diesen Tropfen pressen wir gegen den eingeritzten Kreis. Durch die plötzliche Erwärmung springt das Glas meist ab. Bei dünnwandigen Rohren müssen wir häufig schnell noch einen Tropfen Wasser (Speichel) an die erhitzte Stelle bringen, damit das Rohr wirklich springt. Nach dem gleichen Rezept kann man auch Böden von Flaschen usw. absprengen, doch ist eine ebene Bruchfläche Glückssache.

### 1.5.3. Biegen von Glasröhren

Um Röhren biegen zu können, müssen wir sie bis zum zähflüssigen Zustand — aber nicht höher — erhitzen. Sie biegen sich dann schon unter dem eigenen Gewicht, wenn wir sie nur an einem Ende anfassen. Wir können natürlich auch beide Enden anfassen und das Rohr außerhalb der Flamme in die gewünschte Form biegen.

Das Biegen von Glasröhren kann zwar jeder Anfänger durchführen; doch eine gleichmäßige Biegung ohne Verengungen, Verdrillungen, Wülste und andere Schönheitsfehler zu erreichen, setzt erhebliche Erfahrungen voraus. Neben der richtigen Biegetemperatur

kommt es darauf an, das Glasrohr in einem nicht zu schmalen Bereich und ringsherum, d. h. unter ständigem und gleichmäßigem Drehen, bis zur geeigneten Temperatur zu erwärmen. Bei dicken Rohren schließt man das eine Ende mit einem Stopfen und gleicht Verengungen beim Biegen durch Blasen an das offene Ende aus. Im Anfang gibt es dabei fast immer Löcher.

Übrigens müssen stärkere Rohre und erst recht alle größeren Glasgegenstände, wie Kolben usw., zuerst mit der leuchtenden Flamme unter ständigem Drehen gleichmäßig vorgewärmt werden, damit sie nicht springen. Auch das Abkühlen muß allmählich geschehen. Selbst Biegeröhren springen, wenn wir sie erhitzt auf eine kalte Unterlage legen. Wir fertigen uns zweckmäßigerweise zwei Holzklötze mit Einkerbungen an und legen die bearbeiteten Rohre so darauf, daß sich die heißen Stellen im Zwischenraum befinden.

### 1.5.4. Ausziehen von Glasröhren

Für viele Versuche braucht man Glasröhren mit ausgezogenem Ende. Wir erhitzen das Glasrohr bis zur Zähflüssigkeit und ziehen es dann außerhalb der Flamme auseinander. Je nach der Erhitzungstemperatur und der Geschwindigkeit des Ziehens erhalten wir schlanke oder gedrungene Spitzen, wenn wir das Rohr an der Verengung auseinanderschneiden. Damit die Spitze nicht zu dünn wird, muß man hoch erhitzen und sie unter Drehen ganz langsam auseinanderziehen. Zieht man rasch oder auch in der Flamme aus, so erhält man feinste Kapillaren, die sich leicht zuschmelzen lassen. Weiteres Verschmelzen unter Blasen liefert ein abgeschlossenes Glasrohr.

### 1.5.5. Weitere Hinweise

Wer ein Gebläse besitzt und Interesse sowie große Ausdauer hat, kann sich auch an schwierigere Arbeiten wagen.

Um Rohre anzusetzen, muß man sie mit möglichst glatter Bruchfläche abschneiden, die zusammenzusetzenden Enden etwas trichterförmig erweitern oder bei Rohren mit unterschiedlicher Weite das eine etwas zusammenfallen lassen, dann beide Enden gleichzeitig erwärmen, außerhalb der Flamme zusammensetzen und unter Drehen, Stauchen, Ausziehen und Blasen richtig verschmelzen und in eine gleichmäßige Form bringen. Wenn Löcher oder Wülste auftreten, kann man unter Zuhilfenahme eines Glasstabes die Löcher schließen und überflüssiges Glas von Wülsten abziehen.

Ungenügendes Verschmelzen und Glaswülste führen zu Spannungen und damit später meist zum Bruch.

Seitliche Ansätze erhält man, indem das Rohr zunächst an der gewünschten Stelle durch starkes Erhitzen mit der kleinsten Gebläseflamme erweicht und dann aufgeblasen wird. Es entsteht ein dünnwandiger Glassack, der sich leicht abstreifen läßt. Das anzusetzende Stück sowie das Loch werden in der Flamme mit Hilfe einer zugespitzten Lichtbogenkohle etwas trichterförmig erweitert, dann aneinandergesetzt und unter Blasen gleichmäßig verschmolzen. (Zwei Enden sind natürlich vorher mit Stopfen zu verschließen.)

Kugeln erhalten wir, indem wir ein Rohr ausziehen und zuschmelzen, dann unter ständigem Drehen und Neigen hoch erhitzen, bis am Ende genügend Glasmasse zusammengelaufen ist, und schließlich außerhalb der Flamme unter ständigem Drehen aufblasen.

Alle diese Arbeiten setzen aber große Geduld voraus, und anfangs sind Enttäuschungen unvermeidlich. Besser als alle Erklärungen ist es, einmal einem geübten Apparate-Glasbläser zuzuschauen.

## 1.6. Die wichtigsten Chemikalien

Mehr als 2 Mill. verschiedenartigster Verbindungen sind von den Chemikern bisher untersucht worden. Selbstverständlich lernt auch der Chemiker im Laufe seines Studiums und seiner späteren Praxis nur einen verschwindend geringen Bruchteil dieser Stoffe aus eigener Erfahrung kennen. Im vorliegenden Buch beschränken wir uns auf einige hundert verschiedenartige Stoffe, die allerdings zu sehr unterschiedlichen Verbindungsgruppen gehören. Die meisten dieser Stoffe stellen wir

uns im Laufe der Versuche selbst durch Aufbau, Umwandlung oder Abbau aus anderen Verbindungen her. Dabei gehören Stoffe, die wir aus dem Haushalt und dem täglichen Leben nehmen können, zu den wichtigsten Ausgangschemikalien. Wir verwenden beispielsweise Soda, Kochsalz, verschiedene Metalle, Stücke von Plastgegenständen, Essig, Brennspiritus, „Tetra", Stärke, Zucker und sogar Brennesselblätter und Blutstropfen. Die Beschaffung und Zubereitung solcher „Chemikalien" wird bei den jeweiligen Versuchen beschrieben und bedarf daher im folgenden keiner näheren Erläuterung.

Anders steht es dagegen mit den Chemikalien im engeren Sinne, mit solchen Verbindungen also, die nur in Drogerien und Apotheken oder sogar nur in Chemikalienfachgeschäften erhältlich sind. Ein großer Teil dieser Stoffe ist außerdem giftig oder wirkt ätzend, was schon beim Einkauf und bei der Lagerung beachtet werden muß. Insgesamt werden bei den hier beschriebenen Versuchen etwa hundert Chemikalien dieser Gruppe eingesetzt. Die meisten von ihnen sind erhältlich. Einige speziellere Chemikalien, auf die wir nicht verzichten konnten, sind jedoch nicht immer ganz einfach zu beschaffen. Wir empfehlen den Lesern, sich in Gruppen zusammenzutun (soweit sie nicht ohnehin im Kollektiv arbeiten) und eine gemeinsame Bestellung an das Fachgeschäft einer Großstadt aufzugeben. Wer in der Nähe eines Chemiebetriebes wohnt oder bei der wissenschaftlich-praktischen Arbeit dort beschäftigt ist, wird sicher auch kleine Mengen an Chemikalien erhalten. Vergessen wir auch nicht metallverarbeitende Betriebe, in denen Oberflächenveredelungen vorgenommen werden, Galvanisieranstalten sowie Glas und Ton verarbeitende Betriebe. Vielleicht hilft uns auch einmal ein Mitarbeiter eines Landambulatoriums oder eines Krankenhauses, wenn es um 10 g Kaliumpermanganat oder 50 ml Ether geht.

Die erwähnten hundert Chemikalien brauchen wir am Anfang keineswegs alle zugleich. Es ist sogar viel richtiger, mit einem kleinen Grundbestand an Geräten und Chemikalien anzufangen und die Einrichtung nach und nach zu erweitern. Die meisten der Chemikalien werden nur für einen oder wenige Versuche benötigt. Viele unserer Leser werden aber schon aus Zeitgründen keineswegs alle beschriebenen Versuche ausführen können.

Eine bescheidene Anzahl von Grundchemikalien ist jedoch unentbehrlich. Dazu gehören in erster Linie einige Säuren und Basen, die wir zuerst besprechen wollen. Gerade bei diesen Stoffen ist wegen der ätzenden Wirkung und der Giftigkeit auf die richtige Lagerung und den richtigen Umgang zu achten.

Generell lagern wir alle Chemikalien (mit Ausnahme der obenerwähnten Stoffe aus dem täglichen Leben) in einem verschließbaren Schränkchen, das wir mit einer deutlich sichtbaren Aufschrift (etwa »Chemikalienschrank – Vorsicht! Gift!«) kennzeichnen.

Der Schrank ist verschlossen zu halten, und Kinder dürfen auf keinen Fall an die Chemikalien gelangen. Außerdem ist dafür zu sorgen, daß die Chemikalien nicht in unmittelbarer Nähe von Gasherden, Heizkörpern, Öfen usw. gelagert werden, da einige organische Flüssigkeiten, die wir allerdings nur in kleinen Mengen verwenden, feuergefährlich sind.

Wer nur wenige Chemikalien besitzt, kann die Gefäße entweder nach Gruppen (Säuren, Basen, Salze, organische Stoffe usw.) oder alphabetisch ordnen. Bei einer größeren Anzahl ist der alphabetischen Gliederung immer der Vorzug zu geben. Salmiakgeist lagern wir am besten nicht im Chemikalienschrank, da er mit dem aus den Salzsäureflaschen entweichenden Chlorwasserstoff einen Rauch von Ammoniumchlorid bildet, der sich als unschöner Belag allmählich auf allen Flaschen niederschlägt.

Auf die Notwendigkeit von deutlichen Etiketten haben wir bei der Besprechung der Flaschen bereits hingewiesen. Chemikalien, die ohne Beschriftung aufbewahrt werden, sind meist so gut wie weggeworfen.

Das Etikett soll enthalten: die chemische Bezeichnung, die der neuesten Nomenklatur entspricht (z. B. Natriumhydroxid), eventuell mit Reinheitsangabe (z. B. reinst), unter Umständen den Handelsnamen (Ätznatron), die Formel (NaOH); bei giftigen, ätzenden und feuergefährlichen Stoffen entsprechende Hinweise (bei unserem Beispiel also »ätzend« und die für die Gifte der Abteilung II entsprechende Giftbezeichnung; siehe Auszüge aus

dem Giftgesetz §§ 3, 10). Gefahrenklassen kennzeichnen wir mit roter Schrift (z. B. Gefahrenklasse A I oder Gefahrenklasse B II). Bei Stoffen der Gefahrenklasse I bringen wir zusätzlich ein Etikett »feuergefährlich« an.

### 1.6.1. Die wichtigsten anorganischen Säuren

Konzentrierte Säuren wirken sehr stark ätzend und sind dementspechend giftig. Wenn Säurespritzer auf die Haut gelangen, entsteht eine schmerzende Rötung, die bei längerer Einwirkung in ein schwer heilendes Geschwür übergehen kann. Wir waschen Säurespritzer daher sofort mit viel Wasser ab und stumpfen nötigenfalls mit der beschriebenen Natriumhydrogencarbonatlösung ab. Selbstverständlich dürfen Säuren niemals mit dem Mund pipettiert werden! Beim Umgang mit konzentrierten Säuren tragen wir stets eine Schutzbrille.

Auch fast alle Kleidungsstücke werden von konzentrierten Säuren (nach längerer Zeit auch von verdünnten) zerstört. Wir tragen daher beim Experimentieren die ältesten Sachen oder einen Arbeitskittel. Einige Plaste und Gummi werden von Säuren gar nicht oder nur sehr wenig angegriffen (Säureschürzen).
Eine Schürze aus PVC ist für unsere Arbeiten daher sehr zu empfehlen.

*Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), HCl.* Salzsäure ist eine Lösung von gasförmigem Chlorwasserstoff in Wasser. Die reine Säure ist farblos, die technische dagegen durch Spuren von Eisenverbindungen gelblich gefärbt.

Der Handel bietet rauchende und konzentrierte Salzsäure an. Rauchende Salzsäure enthält annähernd 38 M% Chlorwasserstoff (Dichte 1,19 g · $cm^{-3}$). Aus ihr entweicht ständig Chlorwasserstoffgas. Wir erkennen das zum einen am stechenden Geruch, zum anderen an den Salzsäurenebeln, die mit der Luftfeuchtigkeit gebildet werden.

Die konzentrierte Salzsäure enthält 24 M% HCl (Dichte 1,12 g · $cm^{-3}$). Wenn wir die verdünnte Salzsäure mit einem Gehalt von 7 M% (Dichte 1,03 g · $cm^{-3}$) herstellen, enthält sie gerade 2 Mol HCl je Liter. Dazu verdünnen wir rauchende Salzsäure mit Wasser im Verhältnis 1 : 5,1. Wir gießen langsam in 25,5 ml Wasser 5 ml rauchende Salzsäure. Diese verdünnte Säure reicht für die meisten Versuche aus.

*Schwefelsäure, $H_2SO_4$* ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit. Lediglich technische Schwefelsäure sieht durch Spuren von verkohlten organischen Substanzen dunkel aus.

Die konzentrierte Schwefelsäure, die der Handel anbietet, enthält zwischen 96 und 98 M% $H_2SO_4$ (Dichte: 1,84 g · $cm^{-3}$). Sie ist eine ölige, stark hygroskopische Flüssigkeit und wirkt sehr stark ätzend.

Konzentrierte Schwefelsäure ist für chemische Versuche zwar unentbehrlich, jedoch das gefährlichste Chemikal, das wir verwenden.

Die zum Füllen von Bleisammlern verwendete Säure (Akkusäure) ist eine etwa 32 M%ige Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure bereiten wir uns etwa 10 M%ig. Sie ist dann 1 molar. Ihre Dichte beträgt 1,06 g · $cm^{-3}$. Beim Eingießen von Schwefelsäure in Wasser kommt es zur Hydratbildung. Dabei können sich bis zu 8 Moleküle Wasser an ein Schwefelsäuremolekül anlagern (Oktahydrat, $H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$), wobei beachtliche Wärmebeträge freigesetzt werden. Würden wir das Wasser in die Säure gießen, so käme es zum Sieden, was gleichzeitig ein Verspritzen von Säure zur Folge hätte. Wir merken uns deshalb gut, daß wir beim Verdünnen stets die Säure in dünnem Strahl unter gleichzeitigem Umrühren in die entsprechende Wassermenge gießen. (Erst das Wasser, dann die Säure; sonst geschieht das Ungeheure!) Wir verdünnen die Schwefelsäure so, daß sie 1molar wird. Dazu müssen wir 5 ml konzentrierte Schwefelsäure in 87 ml Wasser gießen.

*Salpetersäure, $HNO_3$.* Wir unterscheiden zwischen rauchender, konzentrierter und verdünnter Salpetersäure. Die rauchende Säure hat etwa 86 M% $HNO_3$ (D = 1,84 g · $cm^{-3}$). Konzentrierte Salpetersäure ist eine Lösung von 65 bis 69 M% $HNO_3$ in Wasser. Die Dichte dieser Säure liegt bei 1,4 g · $cm^{-3}$. Verdünnte Salpetersäure stellen wir uns her, indem wir 5 ml konzentrierte Salpetersäure in 31 ml Wasser eingießen. Die Lösung ist dann 2molar, hat einen Gehalt von 12 M% $HNO_3$ und eine Dichte von 1,07 g · $cm^{-3}$.

Hochprozentige Salpetersäure gibt an der Luft Gase ab, die in der verschlossenen Flasche als bräunliche Dämpfe sichtbar sind (Stickoxide). Diese Gase sind sehr giftig. Man hüte sich daher vor dem Einatmen. Konzentrierte Salpetersäure wirkt stark ätzend und oxydierend. Die Haut wird durch einwirkende Salpetersäure gelb gefärbt. Die Färbung läßt sich nicht abwaschen, verschwindet aber nach einiger Zeit, weil sich die Epidermis erneuert.

Salpetersäure benötigen wir seltener als die anderen beiden Mineralsäuren. Wir können sie am Anfang entbehren. Wenn wir Salpetersäure aufbewahren wollen, müssen wir Flaschen mit Schliffstopfen oder Polyethylenflaschen verwenden. Gummi wird von Salpetersäure stark angegriffen.

### 1.6.2. Einige wichtige Basen

Basen sind Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden in Wasser.

*Natronlauge, wäßrige Lösung von Natriumhydroxid, $NaOH + H_2O$.* Festes Natriumhydroxid stellt eine weiße kristalline Masse dar. Unter dem Namen Ätznatron wird es in Plätzchen-, Schuppen- oder Stangenform gehandelt. Infolge seiner hygroskopischen Wirkung zerfließt es an der Luft und sollte deshalb gut verschlossen aufbewahrt werden.

Um Natronlauge herzustellen, lösen wir eine entsprechende Menge Schuppen oder Plätzchen in kaltem Wasser auf. Dabei setzt eine starke Wärmeentwicklung ein. Wenn das Natriumhydroxid schon einige Zeit gelagert hat, ist seine Oberfläche mit Natriumcarbonat überzogen, das sich durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft bildet. Wir spülen vorteilhafterweise die Plätzchen vor dem Auflösen kurz ab und vermeiden dadurch, daß unsere Natronlauge zu carbonathaltig wird.

Konzentrierte Natronlauge enthält zwischen 33 und 40 M% NaOH. Die Dichte einer 33%igen Lösung beträgt 1,359 $g \cdot cm^{-3}$, die der 40%igen 1,430 $g \cdot cm^{-3}$. Wenn wir uns verdünnte Natronlauge herstellen, wählen wir eine Konzentration von 7,5 M%. Die entstehende Lösung ist dann 2 molar ($D = 1{,}085\ g \cdot cm^{-3}$).

Die ätzende Wirkung von Laugen wird oft unterschätzt. Auf der Haut (insbesondere im Auge) wirken Laugen häufig stärker als Säuren, da sie die schützenden Fettschichten zerstören. Beim Umgang mit Laugen beachten wir daher alle Vorsichtsmaßnahmen und tragen eine Schutzbrille!

Laugen dürfen wir niemals in Flaschen mit Schliffstopfen aufbewahren, da einmal das Glas etwas angegriffen wird und zum anderen durch Carbonatbildung die Glasstopfen schon nach kurzer Zeit »festfressen«. Wir verwenden deshalb Gummistopfen oder Polyethylenflaschen.

*Kalilauge, Lösung von Kaliumhydroxid in Wasser, $KOH + H_2O$.* Kalilauge besitzt ähnliche Eigenschaften wie Natronlauge, wirkt aber noch stärker ätzend und ist daher gefährlicher. Wir benötigen sie selten. Der Hauptbestandteil des Reinigers für Abflußrohre »Laxyl« ist Kaliumhydroxid.

*Hydroxide der Erdalkalimetalle.* Die Hydroxide der Erdalkalimetalle, insbesondere Calcium- und Bariumhydroxid, sind in Wasser nur schwer löslich. Die Lösungen besitzen aber alkalische Eigenschaften. Verglichen mit Natron- oder Kalilauge, sind sie harmlos, wirken jedoch schwach ätzend, und Bariumhydroxid ist wie alle Bariumsalze ($BaSO_4$ ausgenommen), giftig.

Kalk- und Barytwasser erhalten wir durch anhaltendes kräftiges Schütteln von Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) bzw. Bariumhydroxid in Wasser und anschließende Filtration durch einen feinporigen Filter.

*Ammoniumhydroxid, Salmiakgeist, $NH_4OH + H_2O$.* Die Verbindung $NH_4OH$ gibt es in wasserfreiem Zustand nicht. In Wasser gelöstes Ammoniak bildet unter anderem das Ammoniakhydrat $NH_3 \cdot H_2O$, das dann durch Protonenübergang zum Ammonium $NH_4^+$ und zum Hydroxidion $OH^-$ dissoziiert. Wir rechnen die Lösung zu den mittelstarken Basen. Das Ammoniumion verhält sich, obwohl es natürlich kein Element ist, ähnlich wie die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle und bildet Salze, die Ammoniumsalze. Die konzentrierte Ammoniaklösung des Handels ist 25 M%ig und hat eine Dichte von 0,910 $g \cdot cm^{-3}$. Lösen wir davon 20 ml in 115 ml Wasser, so erhalten wir eine verdünnte Ammoniaklösung, die 2molar ist und

bei einer Dichte von 0,985 g · $cm^{-3}$ 3,5 M% Ammoniak enthält. An der Luft geben Ammoniaklösungen ständig Ammoniakgas ab. Wir identifizieren es durch den stechenden Geruch und durch die Fähigkeit, mit Chlorwasserstoff einen weißen Rauch zu bilden. Wir bewahren deshalb Ammoniaklösungen nicht in der Nähe von Salzsäureflaschen auf und sorgen auch stets für einen dichten Flaschenverschluß. Auf die Eigenschaften von Ammoniak und auch auf seine gesundheitsschädigende Wirkung werden wir später eingehen.

### 1.6.3. Zusammenstellung der wichtigsten anorganischen und organischen Chemikalien dieses Buches

In den nachfolgenden Übersichten haben wir die Chemikalien zusammengestellt, die bei unseren Experimenten benötigt werden. Neben den wissenschaftlichen Namen, bei deren Schreibung die Regeln der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zugrunde gelegt wurden, haben wir mitunter auch den Trivialnamen (volkstümlichen, gebräuchlichen Namen) mit angegeben.

In der Spalte Gefährlichkeit verwenden wir folgende Symbole:

- O harmlos
- G II Gift der Abteilung II
- A alle brennbaren Flüssigkeiten, die sich nicht oder nur teilweise mit Wasser mischen lassen
- B alle brennbaren Flüssigkeiten, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen lassen

Neben diesen beiden Gruppen A und B teilen wir brennbare Flüssigkeiten ferner nach Gefahrenklassen ein. Der Einteilung liegen die Flammpunkte zugrunde:

- I Flammpunkt unter 21 °C
- II Flammpunkt 21 bis 55 °C
- III Flammpunkt 55 bis 100 °C

Um unseren Lesern Hinweise zu geben, wie oft bestimmte Chemikalien für die Versuche aus diesem Buch benötigt werden, führen wir folgende Symbole ein:

- s selten benötigtes Chemikal
- m mittlere Häufigkeit
- h häufig eingesetzt bzw. in größeren Mengen

*Anorganische Chemikalien*

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium Al | Pulver, Draht, Blech | 0 | m | Al-Bronze verwenden, evtl. Feilspäne einsetzen |
| Aluminiumoxid $Al_2O_3$ (Tonerde) | wP = weißes Pulver | 0 | s | — |
| Ammoniumchlorid $NH_4Cl$ (Salmiaksalz) | wP | 0 | m | sublimiert beim Erhitzen |
| Ammoniumnitrat $NH_4NO_3$ (Ammonsalpeter) | wP | 0 | s | Vorsicht beim Erwärmen, Explosionsgefahr, Düngemittel |
| Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ (Ammonsulfat) | wP | 0 | m | reiner Ammonsulfatdünger verwendbar |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Bariumchlorid $BaCl_2$ | wP | G II | m | eine verdünnte Lösung in destilliertem Wasser zum $SO_4^{2-}$-Nachweis |
| Bismut Bi | rötlich schimmernde Metallbrocken | 0 | s | — |
| Blei Pb | Metallstückchen | 0 | m | beim Klempner beschaffen |
| Brom $Br_2$ | rotbraune Flüssigkeit | G II | s | äußerste Vorsicht! Arbeiten nur unter Aufsicht, Kappenflaschen verwenden |
| Calciumcarbid $CaC_2$ | dunkelgraue Brocken | 0 | h | in Schlossereien erhältlich, trocken lagern |
| Calciumcarbonat $CaCO_3$ | wP | 0 | h | Marmorabfälle beim Bildhauer erhältlich, wichtig zur Herstellung von $CO_2$ und als mildes Neutralisationsmittel |
| Calciumchlorid $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Chlorcalcium) | farblose Kristalle, sehr hygroskopisch | 0 | m | wichtiges Trockenmittel, vor der Verwendung durch Erwärmen im Tiegel entwässern |
| Calciumoxid CaO | wP hygroskopisch | 0 | h | stark ätzend, bildet durch Reaktion mit Wasser gelöschten Kalk (starke Erwärmung!), erhältlich in Baubetrieben und LPG |
| Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ | wP | 0 | s | Calciumphosphatdünger verwendbar, Hauptbestandteil ausgeglühter Knochen |
| Cobalt(II)-chlorid $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ | rubinrote Kristalle | 0 | s | — |
| Eisen Fe | Pulver, Feilspäne, Draht | 0 | h | Feilspäne aus Werkstätten besorgen |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Eisen(III)-chlorid $FeCl_3$ | braungelbe Brocken, hygroskopisch | 0 | m | Lösung herstellen durch Auflösen von Fe-Pulver in HCl, danach $H_2O_2$ zusetzen bis zur Braunfärbung |
| Eisen(III)-oxid $Fe_2O_3$ (rotes Eisenoxid) | rotes Pulver | 0 | m | — |
| Eisen(II)-sulfat $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (Eisenvitriol) | hellgrüne Kristalle | 0 | m | Eisenfeilspäne in verdünnter $H_2SO_4$ lösen, eindunsten lassen, $FeSO_4$ kristallisiert aus |
| Eisen(II)-sulfid FeS (Schwefeleisen) | schwarzbrauner Stoff | 0 | m | Herstellung s. S. 122 |
| Iodtinktur Lösung von $I_2$ in Ethanol | braune Lösung | 0 | s | wenige ml als Reagens genügen, in Apotheken nachfragen |
| Kaliumpyrochromat $K_2Cr_2O_7$ (Kaliumdichromat) | orangefarbene Kristalle bzw. Pulver | G II | h | — |
| Kaliumbromid KBr (Bromkali) | wP | 0 | s | KBr-haltige Beruhigungsmittel als Ersatz |
| Kaliumchlorid KCl | wP | 0 | m | Kalidüngesalz, 60% enthält 95,5% KCl (ferner $MgSO_4$, $CaSO_4$ und NaCl) |
| Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (Gelbes Blutlaugensalz) | gelbe Kristalle | G II | s | in Chemieexperimentierkästen aus der UdSSR vorhanden |
| Kaliumcarbonat $K_2CO_3$ (Pottasche) | wP | 0 | m | in Drogerien erhältlich (Treibmittel zum Backen) |
| Kaliumnitrat $KNO_3$ (Kalisalpeter) | wP | 0 | h | nicht mit brennbaren Stoffen mischen (in Lebensmittelgeschäften in Kleinpackungen erhältlich) |
| Kaliumpermanganat $KMnO_4$ | violette Kristalle | 0 | h | in Apotheken erhältlich, hinterläßt braune Flecke, die mit Natriumthiosulfatlösung beseitigt werden können |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Kaliumthiocyanat KSCN (Kaliumrhodanid) | wP | G II | s | sehr kleine Mengen als Reagens |
| Kupfer Cu | Draht und Blechreste | 0 | m | Cu-Reste aus Elektromaterial sammeln |
| Kupfer(II)-oxid CuO | schwarzes Pulver | G II | s | aus Kupfersalzlösungen mit Natronlauge $Cu(OH)_2$ ausfällen, Niederschlag erhitzen, schwarzes CuO auf dem Filter waschen und trocknen |
| Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (Kupfervitriol) | blaue Kristalle | G II | h | ruft starken Brechreiz hervor, in Bädern zur Algenbekämpfung eingesetzt |
| Magnesium Mg | Pulver, Feilspäne | 0 | h | feine Elektrondrehspäne als Ersatz; Magnesiumpulver nicht mit starken Oxydationsmitteln mischen, Versuche auf eigene Faust unbedingt unterlassen |
| Magnesiumoxid MgO (gebrannte Magnesia) | wP | 0 | s | aus MgO sind Magnesiastäbchen und -rinnen hergestellt |
| Mangan(IV)-oxid $MnO_2$ (Braunstein) | schwarzes Pulver oder Brocken | 0 | h | kann aus alten Taschenlampenbatterien entnommen werden, Inhalt mit Wasser aufschlämmen, filtrieren und auf dem Filter nochmals mit viel Wasser waschen |
| Natriumchlorid NaCl (Kochsalz) | wP | 0 | h | — |
| Natriumdihydrogenphosphat $NaH_2PO_4$ | wP | 0 | s | — |
| Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ (Natron) | wP | 0 | h | als Pulver oder Tabletten in Apotheken und Drogerien erhältlich |
| Natriumcarbonat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Soda) | farblose Kristalle (entwässert: wP) | 0 | h | in Drogerien erhältlich |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Natriumnitrat $NaNO_3$ (Natronsalpeter) | wP | 0 | m | als Düngemittel »Natronsalpeter« erhältlich |
| Natriumsilicat $Na_2SiO_3$ in $H_2O$ (Natronwasserglas) | farbloser Sirup | 0 | h | in jeder Drogerie erhältlich |
| Natriumsulfit $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ | wP | 0 | s | — |
| Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ (Fixiersalz) | wP | 0 | s | in Fotogeschäften erhältlich |
| Nickel Ni | silberweißes zähes Metall | 0 | s | in Galvanisieranstalten nachfragen (Münzen) |
| Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ | grüne Kristalle | 0 | s | in Galvanisieranstalten nachfragen |
| Schwefel S | gelbes Pulver, Brocken oder Schuppen | 0 | h | in Drogerien nachfragen (Packungen zum Ausschwefeln) |
| Silbernitrat $AgNO_3$ (Höllenstein) | wP | G II | m | Selbstherstellung s. S. 111 1%ige Lösung in destilliertem Wasser als Reagens (ätzend! hinterläßt schwarze Silberflecke!), als Höllensteinstift in Apotheken zur Warzenentfernung erhältlich |
| Wasserstoffperoxid $H_2O_2$ | farblose Flüssigkeit | 0 | h | im Handel als 3- bis 30%ige Lösung erhältlich (Vorsicht!) |
| Zink Zn | Staub oder Pulver, Blechabfälle | 0 | h | beim Klempner nachfragen |
| Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (Zinkvitriol) | farblose Kristalle | G II | s | Selbstherstellung: Zn mit verdünnter $H_2SO_4$ umsetzen |
| Zinn Sn | silberweißes glänzendes Metall | 0 | s | Zinnlote sind Sn-Pb-Legierungen wechselnderZusammensetzung (Zinnsalze : G II) |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Aminobenzen $C_6H_5—NH_2$ (Anilin) | gelbliche bis braune Flüssigkeit | G II A III | s | Selbstherstellung s. S. 221 Aufbewahrung in Braunglasflasche |
| Benzaldehyd $C_6H_5—CHO$ | farbl. Flüssigkeit, Geruch nach bitteren Mandeln | 0 | s | käufliches Bittermandelaroma als Ersatz |
| Benzen $C_6H_6$ (Benzol) | farbl. Flüssigkeit | G II A I | h | gut verschlossen aufbewahren (Dämpfe giftig), Flammpunkt + 5,5 °C |
| Benzencarbonsäure $C_6H_5—COOH$ (Benzoesäure) | wP | 0 | s | als mildes Desinfektionsmittel erhältlich |
| Benzendicarbonsäure $C_6H_4—(COOH)_2$ (Phthalsäure) | wP | 0 | m | Herstellung des Phthalsäureanhydrids wird auf S. 223 beschrieben |
| Benzenhydroxycarbonsäure $C_6H_4(OH)COOH$ (Salicylsäure) | weiße Flocken | 0 | h | als Konservierungsmittel erhältlich |
| Benzin $C_5H_{12}$ bis $C_8H_{18}$ (Kohlenwasserstoffgemisch) | farbl. Flüssigkeit | 0 A I | m | Feuerzeugbenzin verwendbar |
| Bleiethanat $(CH_3—COO)_2Pb$ (Bleiacetat, Bleizucker) | wP | G II | s | nur in kleinen Mengen als Reagens, Herstellung: Bleistückchen mit Ethansäure übergießen |
| Blumenblau — (Anthocyan) | blauviolette Lösung | 0 | m | nützlicher Indikator, der aus fein zerschnittenen Rotkohlblättern durch Übergießen mit Brennspiritus und längeres Stehenlassen herausgelöst wird, anschließend filtrieren und in Braunglasflasche aufbewahren,<br>neutral: schwach blaugrün,<br>sauer: zunehmende Rötung,<br>alkalisch: zunehmend gelbgrün |
| Butanol $C_4H_9—OH$ (Butylalkohol) | farbl. Flüssigkeit | 0 A II | s | (Vorsicht!) |

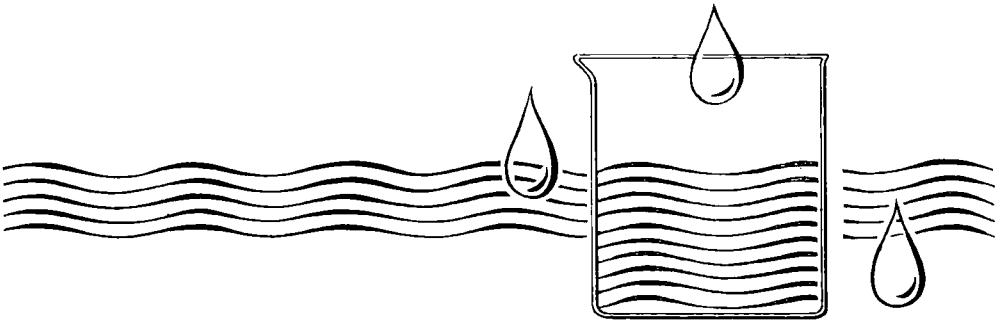
| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Butansäure $C_3H_7—COOH$ (Buttersäure) | unangenehm riechende Flüssigkeit | 0 | s | bildet sich bei Fäulnis von Kartoffeln, Ranzigwerden von Butter, ist im Schweiß enthalten |
| Collodiumlösung — | zähflüssige Lösung, leicht eindunstend | 0<br>A I | s | in Apotheken erhältlich |
| 1,3-Dihydroxybenzen $C_6H_4—(OH)_2$ (Resorcin) | leicht bräunliche Kristalle | 0 | s | gut verschlossen aufbewahren, da Bräunung durch Luftsauerstoff |
| 2,3-Dihydroxybutandisäure (1,4) $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$(Weinsäure) | wP | 0 | s | zur Bereitung von Fehlingscher Lösung wird das Kalium-Natrium-Tartrat (Seignettesalz) gebraucht |
| Ethandisäure $(COOH)_2$ (Oxalsäure) | weiße Kristalle | G II | s | das Kaliumsalz Kaliumethandiat (Kaliumoxalat) wird zur Fleckentfernung angeboten (G II) |
| Ethanol $C_2H_5—OH$ (Ethylalkohol) | farbl. Flüssigkeit | 0<br>B I | h | meist genügt Brennspiritus (giftig!), in einigen Fällen (Kosmetika) ist unvergällter Alkohol (Primasprit) zu verwenden |
| Ethansäure $CH_3—COOH$ (Essigsäure) | farbl. Flüssigkeit | über 80%<br>G II<br>B II | h | im allgemeinen reicht Essigessenz aus, nur in einigen Fällen brauchen wir reine Ethansäure (Eisessig), die stark ätzend wirkt |
| Ethoxyethan $C_2H_5—O—C_2H_5$ (Ethylether, Ether) | farbl. Flüssigkeit | 0<br>A I | s | Siedepunkt: 34,6 °C, äußerst leicht entflammbar, beim Stehen unter Lichteinwirkung Bildung höchst explosiver Peroxide, nur kleine Mengen aufbewahren (Braunglasflaschen, Korkstopfen mit Al-Folie umwickeln) |
| Glucose $C_6H_{12}O_6$ (Traubenzucker) | wP | 0 | m | in Drogerien und Apotheken erhältlich |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Harnstoff $CO(NH_2)_2$ | wP | 0 | h | in landwirtschaftlichen Betrieben als Düngemittel (z. B. „Piaphoskan-grün") oder Futterzusatz bei Wiederkäuern erhältlich |
| Hydroxybenzen $C_6H_5(OH)$ (Phenol, Karbolsäure) | farblose oder schwach rötliche Kristalle oder Flüssigkeit mit 5% $H_2O$ | G II | h | wirkt ätzend und erzeugt starkes Brennen auf der Haut; betroffene Stellen mit Sonnenblumen- oder Erdnußöl abwaschen, Augen 15 Minuten unter fließendem klaren Wasser spülen (Arzt aufsuchen) |
| 2-Hydroxypropan-tricarbonsäure (1, 2, 3) $C_3H_4(OH)(COOH)_3$(Citronensäure) | farbl. Kristalle | 0 | m | zum Ansäuern von Kosmetika und Nahrungsmitteln wird neuerdings häufig die leichter herstellbare Adipinsäure verwendet (Einnahme großer Mengen Citronensäure – 25 g – kann tödlich wirken) |
| Indigo $C_{16}H_{10}O_2N_2$ | blauer Farbstoff | 0 | s | in Färbereien zu beziehen |
| Isobutanol $C_4H_9$—OH (Isobutylalkohol) | farbl. Flüssigkeit | 0<br>A II | s | — |
| Isopentanol $C_5H_{11}$—OH (Isoamylalkohol) | farbl. Flüssigkeit | 0<br>A II | s | auch als Gärungsamylalkohol bekannt |
| Isopropanol $C_3H_7$—OH (Isopropylalkohol) | farbl. Flüssigkeit | 0<br>B I | — | Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften wie Ethanol kann reines Ethanol in Kosmetika ersetzen (Vorsicht! Nicht genießbar!) |
| Kampfer $C_{10}H_{16}O$ (Campher) | weiße Brokken mit durchdringendem Geruch | 0 | m | in Apotheken erhältlich, scheidet sich aus Kampferspiritus durch Verdunsten des Ethanols ab |
| Kohlendisulfid $CS_2$ (Schwefelkohlenstoff) | farbl. Flüssigkeit, unangenehmer Geruch | G II<br>A I | s | kleine Mengen reichen aus |
| Lackmus — | Tinktur und getränkte Papiere | 0 | h | Indikator:<br>neutral: violett<br>sauer: rot alkalisch: blau |

| Name/Formel | | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Methanal H—CHO (Formaldehyd, Formalin) | | Lösung von gasförmigem Methanal in $H_2O$ (maximal 40%) | G II | h | für Plastversuche größere Mengen erforderlich, Neigung zur Polymerisation (Trübung, weißer Bodensatz) |
| Methanol $CH_3$—OH | | farbl. Flüssigkeit | G II<br>B I | m | mitunter als Brennmethanol in Drogerien erhältlich. Hochgiftig! Gut kennzeichnen! |
| Methansäure H—COOH (Ameisensäure) | | farbl. Flüssigkeit stechender Geruch | G II über 50% | m | bei hohen Konzentrationen starke Ätzwirkung, als Konservierungsmittel für Silofutter im Handel |
| Methylbenzen $C_6H_5$—$CH_3$ (Toluen, Toluol) | | farbl. Flüssigkeit | 0<br>A I | s | — |
| Methylorange | — | orangegelbe Blättchen bzw. hellbraunes Pulver | 0 | s | Indikator im pH-Bereich 3,1 bis 4,4, Farbumschlag von Rot nach Gelb (0,1%ige Lösung in Wasser) |
| Naphthalen $C_{10}H_8$ (Naphthalin) | | weiße Schuppen, intensiver Geruch (Mottenkugeln) | 0 | s | in Drogerien erhältlich |
| Paraffin | Kohlenwasserstoffgemisch | weiße Masse | 0 | m | Paraffinkerzen verwendbar |
| Phenolphthalein | — | wP | 0 | h | Indikator im pH-Bereich 8,2 bis 10,1; geringe Mengen 0,1%iger Lösung in 70%igem Ethanol bereithalten (auch Lösung in Wasser möglich), Farbumschlag von farblos nach Rot |
| Propanon $CH_3$—CO—$CH_3$ (Aceton) | | farbl. Flüssigkeit | 0<br>B I | h | sehr wichtiges Lösungsmittel, gut verkorkt lagern |
| Propantriol $C_3H_5(OH)_3$ (Glycerol, „Glycerin") | | ölige Flüssigkeit | 0 | m | — |

| Name/Formel | Aussehen | Gefährlichkeit | Häufigkeit in diesem Buch | Besondere Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Stärke $[C_6H_{10}O_5]_n$ (Amylum) | wP | 0 | m | Reisstärke oder Kartoffelmehl verwendbar |
| Tetrachlormethan $CCl_4$ (Tetra) | farbl. Flüssigkeit | G II | h | da nicht brennbar, unser wichtigstes Lösungsmittel (Dämpfe giftig!), Tetra-Fleckentferner verwendbar |
| Universalindikator — (Unitest) | Lösung oder Papier (orangefarben) | 0 | m | als Lösung oder als Papier in Heftform erhältlich, Einsatz für pH-Bereiche 1 bis 11 (Farbskale wird mitgeliefert), in Zoohandlungen nachfragen |

# 2. Wasser — Grundchemikal Nummer 1



Wasser ist auf unserer Erde nahezu allgegenwärtig; seine Gesamtmenge beträgt hier ungefähr $2 \cdot 10^{18}$ t. Etwa 60% dieses unermeßlichen Vorrates entfallen auf die Weltmeere, nur rund 2% finden sich in einigermaßen reiner Form in den Süßwasserreservoiren, wobei den Eismassen der Polargebiete der weitaus größte Anteil zukommt. Der Rest ist überwiegend in den Gesteinen der festen Erdrinde gebunden. Lediglich 2‰ bilden den Wasserhaushalt der gemäßigten und warmen Klimazonen der Kontinente. Dieses Wasser ist in etwa gleichen Mengen im Grundwasser und in den daraus entspringenden Flüssen sowie den Süßwasserseen enthalten. Auf diese Reserven ist die gesamte Landwirtschaft wie auch die Industrie angewiesen. Sauberes Wasser ist für das Gedeihen von Pflanzen wie Tieren unerläßlich. Schließlich bestehen wir selbst zu rund 65% aus Wasser, und bei einigen Organismen wie den Quallen erreicht der Wassergehalt 99% der Körpermasse.

Wasser stellt aber auch den bei weitem wichtigsten Grundstoff der Industrie dar. Für jedes Kilogramm an Halb- und Fertigerzeugnissen wird ein vielfach höherer Aufwand an Wasser, insbesondere als Lösungs- und Kühlmittel, benötigt. In dichtbesiedelten Industriestaaten wie der DDR bildet die Reinhaltung des Wassers, das in manchen Gegenden mehrere Male von der Industrie genutzt wird, bevor es zu den Meeren gelangt, daher ein Hauptanliegen des Umweltschutzes. Eine verantwortungsbewußte und mit hohem Aufwand betriebene Wasserwirtschaft auf der Grundlage moderner chemischer Reinigungsverfahren gehört zu den Prinzipien des sozialistischen Wirtschaftens, und Schritt für Schritt gelingt es auch auf diesem Gebiet, die Hinterlassenschaft früherer Zeiten zu überwinden — und das trotz steil ansteigender Industriedichte.

In vielen von Natur aus oder durch früheren Raubbau (Abholzen der Wälder) wasser-

armen Ländern hat auch die Gewinnung von Süßwasser aus den »Salzlösungen« der Ozeane zunehmend Bedeutung. Aufbauend auf physikalisch-chemischen Erkenntnissen, gilt es, hierfür die ökonomischsten Verfahren zu entwickeln.

Im Vergleich zu anderen chemischen Verbindungen besitzt Wasser in mancher Hinsicht anomale physikalische Eigenschaften: Die Dichte des Eises ist um 11% höher als die des flüssigen Wassers maximaler Dichte (bei 277,16 K ≙ 4 °C); Wasser weist eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität (4,184 Joule · $g^{-1}K^{-1}$ oder 1 cal $g^{-1}K^{-1}$ bei 4 °C) und eine starke elektrische Polarität (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 80{,}1$ bei 18 °C) auf. Gerade diese ungewöhnlichen Eigenschaften des Wassers spielen in der Natur eine wichtige Rolle, denn sie sind für den Wärmehaushalt der Erde sowie für die Sonderstellung des Wassers als Lösungsmittel verantwortlich.

Ohne das Wasser, das in Gestalt der Ozeane reichlich 70% der Oberfläche unseres Planeten bedeckt, und ohne den Kreislauf des Wassers zwischen Weltmeeren, Wolken, Niederschlägen, Grundwasser und Flüssen besäße unsere Erde ein völlig anderes Gesicht. Ohne Wasser könnte kein Leben existieren. Zu Recht heißt es daher im Refrain des bekannten Liedes vom Wasserträger: »Denn ohne Wasser, merkt Euch das, wär diese Welt ein leeres Faß.«

## 2.1. Wasser als chemische Verbindung

Wer jemals einige Stunden Chemieunterricht hatte, weiß, daß Wasser eine chemische Verbindung mit der Formel $H_2O$ darstellt. Wassermoleküle sind also aus je 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt.

Doch wir wollen ja experimentieren! Also versuchen wir sogleich, das Wasser in seine Elemente zu zerlegen und daraus wieder aufzubauen. Um es vorweg zu betonen: Wir stellen uns damit Aufgaben, die gar nicht so leicht zu lösen sind, denn die Verbindung Wasser ist sehr stabil. Um die Wasserstoffatome vom Sauerstoff der Wassermoleküle zu trennen, muß bei 298 K je Mol $H_2O$ (= 18 g) eine Energie von 286 kJ (Kilojoule) aufgewendet werden; hinzu kommt meist noch ein bestimmter Betrag an »Aktivierungsenergie«, um die Reaktion in Gang zu bringen und Verluste auszugleichen. Umgekehrt verläuft die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff leicht allzu heftig, was scheinbar den – sonst durchaus unrichtigen – Spruch rechtfertigt: Chemie ist, wenn es blitzt und knallt.

Also wenden wir uns der chemischen Reaktion

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O;$$
$$Q = -2 \cdot 286{,}1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$
$$\triangleq -2 \cdot 68{,}35\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

zu, die wir zuerst in Richtung der Zerlegung, also von rechts nach links, danach in Richtung der Synthese des Wassers von links nach rechts durchführen wollen. Wir erinnern daran, daß Q die Reaktionsenergie bei der Synthese angibt, wobei wir den zweifachen Wert der Dissoziationsenergie von 1 Mol $H_2O$ ansetzen müssen, wie es dem auf die Gasmoleküle bezogenen Formelumsatz entspricht. Das negative Zeichen steht, weil Q bei der Synthese vom System abgegeben wird, die Reaktion von links nach rechts also exoerg (früher exotherm genannt) verläuft. Zunächst wollen wir jedoch das Wasser zerlegen, und hierfür muß Q, das wir dann auf die linke Seite mit positivem Vorzeichen setzen können, aufgebracht werden. Um den Ablauf dieser endoergen (bzw. endothermen) Reaktion zu ermöglichen, verwenden wir am einfachsten den elektrischen Strom.

### 2.1.1. Elektrolytische Zerlegung von Wasser

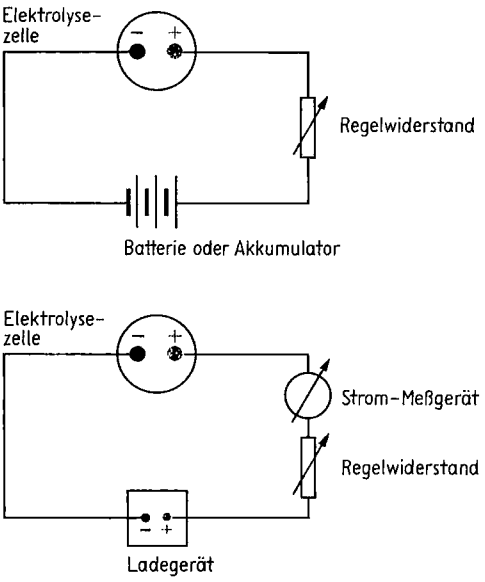
*Versuchsaufbau.* Zur Durchführung des Experiments benötigen wir eine elektrische Energiequelle, die uns Gleichstrom von wenigen Volt liefert und längere Zeit mit Stromstärken bis zu etwa einem Ampere belastet werden kann. Da wir ähnliche elektrochemische Versuche noch öfter vorhaben, wollen wir die Frage der Stromversorgung gleich allgemeiner abhandeln.

Die üblichen Flachbatterien von 4,5 V gestatten zwar bereits einfache elektrochemi-

sche Experimente; sie erschöpfen sich jedoch relativ schnell, und ihre Leistung reicht häufig nicht aus. Viel besser eignen sich Bleiakkumulatoren, die wir bei guter Pflege und regelmäßigem Nachladen immer wieder einsetzen können. Eine Fahrzeugbatterie für 6 oder 12 V, die schon »ausgedient« hat, leistet für unsere Versuche meist noch gute Dienste.

Zum Laden der Akkumulatoren werden im Einzelhandel preiswerte und kompakte Netzgeräte angeboten, die mittels Transformator und Halbleitergleichrichter einen starken Gleichstrom von reichlich 6 bzw. 12 V Klemmspannung direkt aus der Steckdose liefern. Wer über ein solches Gerät verfügt, was bei Arbeitsgemeinschaften sicher vorausgesetzt werden kann, wird die elektrochemischen Versuche, die dieses Buch enthält, am besten durch Nutzung eines solchen Ladegerätes ohne den Umweg über Akkumulatoren durchführen. Allerdings sollten wir dann den relativ geringen Aufwand eines vorgeschalteten Regelwiderstandes nicht scheuen, damit das Gerät weder durch zu hohe Stromentnahme noch durch gelegentlich auftretende Kurzschlüsse in den Zuleitungen oder zwischen den Elektroden gefährdet wird. Als Regelwiderstand kann auch ein niederohmiges (etwa 5 bis 10 Ohm) Drahtpotentiometer benutzt werden. Bei den ungefährlichen Niederspannungen von 6 oder 12 V kommt außerdem ein Selbstbau durch Aufwickeln von Widerstandsdraht (1 bis 3 mm ∅) oder von Eisendraht (0,5 bis 1 mm ∅) auf ein isolierendes Plasterohr oder eine schlanke Glasflasche in Betracht. Als regelbarer Abgriff wird ein Stück Kupfer- oder Messingblech benutzt, das an einer isolierenden Führung angebracht wird. Am besten ist es, wenn wir die Details an einem kommerziellen Regelwiderstand studieren oder die Bauanleitung in dem Buch »Physik selbst erlebt« (Urania-Verlag) heranziehen.

Mit der Elektrizitätsversorgung und dem Regelwiderstand können wir die Elektrolysezelle, deren Aufbau sogleich besprochen wird, gemäß den in Abbildung 2. 1. dargestellten Schaltungen anschließen. Bei der unteren Variante haben wir berücksichtigt, daß viele Ladegeräte ein eingebautes Amperemeter besitzen und Arbeitsgemeinschaften zusätzlich über ein Vielfachmeßgerät verfügen dürften, das wahlweise als Strom- oder Spannungsmesser eingesetzt werden kann. Beim Betrieb eines solchen »Multizets« ist unbedingt darauf zu achten, daß zunächst ein höherer Meßbereich der Spannung oder des Stromes gewählt und der eingebaute Schutzwiderstand erst allmählich durch Betätigen des entsprechenden Knopfes verringert wird. Näheres über den Aufbau und die Wirkungsweise dieser nützlichen Meßgeräte finden wir in den Schullehrbüchern zum Fach »Einführung in die sozialistische Produktion« und in Radio-Bastelbüchern.




2.1. Schaltungen für den Betrieb der Elektrolysezelle

Nun wollen wir uns dem Bau einer für viele Versuche geeigneten Elektrolysezelle zuwenden. Als leitfähige und chemisch inerte Elektroden eignen sich für uns am besten Kohlestifte, da wir das für wissenschaftliche Zwecke bevorzugte Platin nicht zur Verfügung haben. Einen kleinen Vorrat von Kohlestiften entnehmen wir aus verbrauchten Zellen von Rund- oder Flachbatterien. Wir öffnen die Papp- oder Blechgehäuse mit einer Kneifzange oder mit dem Hammer und einem kleinen Meißel. Die Umhüllung wird danach mit einer Kombizange abgeschält. nach vorsichtigem Einspannen in den Schraubstock läßt sich der Kohlestift mittels

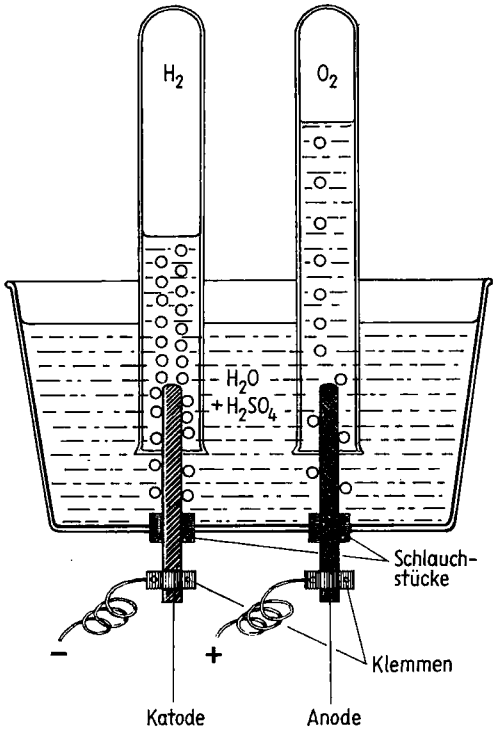
einer Zange meist unzerstört aus der ehemaligen Zinkelektrode herausziehen. Meist haften Reste des Braunsteinbeutels an den Stiften, die wir abkratzen. Vor dem Einsatz als Elektroden werden die Stifte noch durch Auskochen in Wasser gereinigt. Übrigens fallen bei dem etwas mühsamen Öffnen der verbrauchten Batterien gleich noch einige Chemikalien an, die wir für spätere Experimente aufbereiten:

– Zinkblechschnitzel erhalten wir durch Abwaschen und Zerschneiden der noch erhaltenen Teile der ehemaligen äußeren Elektrodenbecher der Zellen.

– Mangan(IV)-oxid, $MnO_2$, auch als Braunstein bekannt, gewinnen wir zurück, indem die dunklen Brocken, die von den Kohlestiften abgekratzt wurden, mit einem Hammer zerklopft, danach mit reichlich heißem Wasser ausgelaugt und nach Abfiltrieren auf Lösch- oder Zeitungspapier getrocknet werden.

Wir schließen diesen Abstecher mit dem Hinweis ab, daß die Wiedergewinnung wertvoller Rohstoffe und Chemikalien aus Altstoffen auch in volkswirtschaftlichem Maßstab ständig bedeutsamer wird. Dabei wird ebenso erwogen, die in Trockenbatterien enthaltenen Stoffe zurückzugewinnen, denn Zink und Mangan gehören zu den Elementen, die sogar international knapp sind, da sich die leicht zugänglichen Rohstofflager erschöpfen.

Als Elektrolysegefäß verwenden wir zweckmäßig eine kleine Schüssel aus Thermoplast, einen Plastblumentopf oder das Unterteil einer abgeschnittenen Plasteflasche. Damit wir die Elektroden von unten her einführen können, müssen wir im Abstand von 30 bis 40 mm zwei Löcher anbringen, wozu wir einen im Bunsenbrenner erhitzten Eisenstab mit Griff (alter Schraubenzieher) oder eine Handbohrmaschine benutzen. Entsprechend dem in Abbildung 2.2. dargestellten Aufbau werden zwei Kohlestifte an einem Ende mit Ringen aus festsitzendem Plaste- oder Gummischlauch versehen und straff in die Löcher am Boden der Zelle eingepaßt. Eine zusätzliche Abdichtung mit Plastekleber ist empfehlenswert. Geübte Bastler können hierfür auch das bekannte Hobbyplast einsetzen. Die fertige Zelle prüfen wir auf Dichtheit, indem wir



2.2. Aufbau einer Elektrolysezelle

sie mehrfach mit angewärmtem Wasser füllen und dabei gleich reinigen.

Schließlich wird die gesamte Versuchsanordnung zusamengesetzt, indem wir die Zelle an die Stromversorgung anschließen, den Stromkreis jedoch noch nicht schließen. Obwohl bei den niederen Spannungen keine Gefährdung besteht, sollten wir uns stets angewöhnen, die Anschlüsse elektrischer Schaltungen im Interesse eines einwandfreien Versuchsablaufes sorgfältig auszuführen. Wir benutzen am besten Bananenstecker, Buchsen und die sogenannten Krokodilklemmen. Die Kupferdrähte werden übersichtlich geführt und vor dem Anschließen abisoliert und blankgekratzt. An den unteren Enden der Kohleelektroden bringen wir Schraubklemmen an, die in Rundfunkgeschäften in verschiedener Größe erhältlich sind.

*Versuchsdurchführung.* Zunächst wollen wir einige generelle Bemerkungen zur Protokollführung bei den Experimenten voranstellen. Wir erwarten vom Leser, daß er grundsätz-

lich die Zielstellung, den Versuchsaufbau, die Durchführung und die Ergebnisse der Experimente sowie besondere Beobachtungen oder eine theoretische Auswertung in schriftlicher Form festhält, unterstützt durch Skizzen. Ein großformatiges Heft oder ein Klemmrücken mit kariertem Papier sind hierfür geeignet. Manchmal werden wir für Zeichnungen oder Meßkurven noch Millimeterpapier einfügen oder einkleben. Stets sollten wir das Protokoll während der einzelnen Versuchsetappen auf dem laufenden halten.

Die Zielstellung und der Versuchsaufbau für die Wasserzerlegung wären also jetzt im Protokoll abzuschließen. Das Studium und die Beachtung der Arbeitsschutzhinweise sind gesondert festzuhalten. Wenn dies geschehen ist, können wir mit den eigentlichen Experimenten beginnen.

Reines Wasser ist, wie wir aus dem Chemieunterricht wissen, nur zu einem sehr kleinen Bruchteil in Ionen dissoziiert gemäß

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-, \qquad (2)$$

und die Konzentration dieser Ionen ist zu gering, um einen nennenswerten Stromfluß zu ermöglichen. Wenn wir also unsere Zelle zunächst bis zu einer Füllhöhe von etwa $\frac{2}{3}$ mit Leitungs- oder besser Regenwasser beschikken, so beobachten wir an den Elektroden nach Einschalten der Elektrizitätsquelle nur eine minimale Entwicklung feiner Gasbläschen an den Kohlestiften. Am Amperemeter wird kein meßbarer Stromfluß angezeigt.

Nun geben wir mit einem Glasstab tropfenweise 25%ige Schwefelsäure zum Wasser. Wir benutzen hierfür die käufliche Akkumulatorsäure. Wer sich die verdünnte Säure selbst aus konzentrierter Schwefelsäure bereiten muß, läßt konzentrierte $H_2SO_4$ in kleinen Portionen in das 4,5fache Volumen (wegen der größeren Dichte der Säure) Wasser einlaufen. Ein Becherglas eignet sich hierfür am besten. Dabei ist unbedingt die Säure in das Wasser zu geben, niemals umgekehrt das Wasser in die Säure! Außerdem tragen wir beim Umgang mit Schwefelsäure stets Schutzbrille und — intakte! — Gummihandschuhe. Bei der weiteren Versuchsdurchführung beachten wir auch, daß selbst verdünnte Schwefelsäure ätzend und zerstörend wirkt, da sie sich durch Verdunsten des Wassers von selbst wieder konzentriert. Wir waschen also in Versuchspausen gründlich die Hände und neutralisieren eventuelle Spritzer auf dem Kittel mit verdünnter Sodalösung (siehe Anhang!).

Doch zurück zum Versuch. Bereits nach Zugabe der ersten Säuretropfen beobachten wir an den Elektroden eine lebhafte Entwicklung kleiner Gasbläschen. Die Intensität nimmt zu, wenn wir den vorgeschalteten Regelwiderstand verringern, jedoch nicht ganz herausnehmen, damit die Stromquelle bei zufälligen Kurzschlüssen nicht geschädigt werden kann. Wer über ein Strommeßgerät verfügt, kann den Strom messen und die Werte als Funktion der zugesetzten Säuremenge in einem Diagramm auftragen. Mit den in Milliampere (mA) auf der y-Achse abgetragenen Stromwerten über den auf der x-Achse in Milliprozent eingesetzten Konzentrationen finden wir zunächst einen etwa linearen Anstieg, der bei wachsender Säurekonzentration etwas schwächer wird.

Durch schrittweise Zugabe der verdünnten Schwefelsäure erhöhen wir die Konzentration des Elektrolyten in unserer Zelle bis auf einen Säuregehalt (bezogen auf konzentrierte $H_2SO_4$) von 2 bis 3%. Jetzt verläuft die Gasentwicklung, die am Minuspol, d. h. an der Katode, deutlich überwiegt, so lebhaft, daß wir die entwickelten Gase auffangen und untersuchen können.

Wir füllen dazu Reagenzgläser in einer Schüssel mit Wasser und stülpen sie so über einen der Elektrodenstifte, daß keine Luft eindringt. Dies erfordert einige Geschicklichkeit. Man muß das Glas unter Wasser mit dem Daumen oder Zeigefinger der behandschuhten Hand dicht verschließen, aus dem Wassergefäß in die Zelle überführen, wobei das Glas mit der Öffnung nach unten eingeführt wird, und man darf den Fingerverschluß erst lösen, wenn die Öffnung des Glases völlig in das angesäuerte Wasser der Zelle eintaucht. Schließlich wird das gefüllte Glas über eine der Elektroden geschoben, und die Gasblasen beginnen sich nun anzusammeln. Um den Vorgang besser beobachten zu können, empfiehlt es sich, neben der Versuchsapparatur ein Stativ mit passend eingestellten Klemmen aufzustellen, von dem die Reagenzgläser während des Füllvorganges gehalten werden.

Nach einigen Anläufen werden wir es si-

cher schaffen, beide Elektroden bei unterbrochenem Stromfluß mit den Gläsern teilweise zu überstülpen. Beim Einspannen müssen wir darauf achten, daß die Öffnung der Gläser nicht auf dem Boden der Zelle aufsitzt, weil dann der Stromfluß weitgehend unterbrochen würde.

Wenn wir jetzt den Strom einschalten, füllen sich beide Gläser mit Gasen. An der Katode geht dies erheblich schneller vor sich als am Pluspol, der Anode. Wir untersuchen zuerst das katodisch entstandene Gas, indem wir ein völlig gasgefülltes Glas mit einem Reagenzglashalter oder einer Tiegelzange aus der Zelle entnehmen und – mit der Öffnung ständig nach unten – der Flamme des Bunsenbrenners nähern. Wenn wir gut gearbeitet haben, bemerken wir ein rasches Abbrennen des Gases mit schwach bläulicher Flamme. Wenn dagegen während des Füllens oder bei der Entnahme Luft eingedrungen ist, erfolgt die Reaktion explosionsartig mit einem pfeifenden oder auch heftigen Knall! Da das Glas hierbei sogar zerspringen kann, benutzen wir stets einen Reagenzglashalter!

Bei dem Gas, das durch Neutralisation der Wasserstoffionen an der Katode entstanden ist, handelt es sich um Wasserstoff $H_2$. Da Wasserstoff sehr viel leichter als Luft ist, läßt er sich in den Gläsern kurzzeitig halten, wenn sich die Öffnung unten befindet. Mischungen von Wasserstoff mit Luft oder gar reinem Sauerstoff reagieren bei Berührung mit offener Flamme explosionsartig. Eine positiv verlaufende Knallgasprobe können wir absichtlich herbeiführen, indem wir das wasserstoffgefüllte Gläschen vor der Annäherung an die Flamme etwas schräg halten und so den Eintritt von Luft herbeiführen! Bei Experimenten mit Wasserstoff muß man sich mit Hilfe der negativ, also ohne Explosion verlaufenden Knallgasprobe stets davon überzeugen, daß keine explosiven Gasgemische vorliegen. Die Knallgasreaktion ist mit ihrem pfeifenden Geräusch bzw. dem heftigen Knall charakteristisch für Wasserstoff. Von ähnlich heftigen Reaktionen zwischen Chlor und Wasserstoff (vgl. Abschn. 4.4.3.) unterscheidet sie sich durch die geruchlosen Ausgangsmaterialien und Produkte, während Gemenge von Ethin und Luft bei Sauerstoffmangel Ruß hinterlassen (vgl. Abschn. 6.1.3.).

Das Gas, das an der Anode abgeschieden wird, können wir ebenfalls leicht identifizieren. Wir entzünden einen nicht zu kurzen Holzspan am Bunsenbrenner, lassen ihn eine Weile an der Luft brennen und löschen die Flamme durch rasches Ausblasen. Fast zur gleichen Zeit entnehmen wir das Reagenzglas, das sich an der Anode mit Gas gefüllt hat. Wenn wir den noch glimmenden Span in das geneigte Glas eintauchen, beobachten wir ein Aufflammen. Diese Reaktion ist bekanntlich kennzeichnend für den Sauerstoff.

*Versuchsauswertung.* In den vorstehend beschriebenen Versuchen haben wir Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes zerlegt und die gebildeten Produkte eindeutig als die Elemente identifiziert, aus denen die Verbindung Wasser aufgebaut ist. Bei einer genaueren Auswertung müssen auch die quantitativen Verhältnisse, Nebeneffekte und der Verlauf der Reaktion diskutiert werden.

Da die Formel des Wassers $H_2O$ lautet, auf 1 Atom Sauerstoff also 2 Atome Wasserstoff entfallen, müßte die elektrolytische Zerlegung die doppelte Volumenmenge Wasserstoff im Vergleich zu der des Sauerstoffs liefern. Dieser Schluß folgt aus der Avogadroschen Regel, nach der gleiche Volumina nahezu idealer Gase stets die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Jedes der Gasmoleküle besteht aber aus 2 Atomen. Trotz der Richtigkeit dieser Überlegung werden wir enttäuscht sein, wenn wir die tatsächlich entwickelten Gasvolumina miteinander vergleichen. Wir erhalten nämlich zu wenig Sauerstoff, da ein Teil davon für Nebenreaktionen verbraucht wird (Oxydation des Kohlenstoffs der Anode und Bildung von Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$). Für quantitative Bestimmungen muß man daher Platinelektroden verwenden und bei der Versuchsdurchführung kleine Stromdichten einhalten.

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus merken wir an, daß der Stromtransport in der stark verdünnten Säure von Wasserstoffionen $H^+$ und von Sulfationen $SO_4^{2-}$ getragen wird. Der Sauerstoff bildet sich an der Anode nach dem Schema

$$2\,SO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + O_2 + 2\,e^-. \quad (3)$$

Die Schwefelsäure bildet sich also durch Wasserzerlegung zurück, und bei der Entla-

dung der Anionen werden zwei Elektronen an den Stromkreis abgegeben. Der Mechanismus chemischer Reaktionen, man spricht meist von der Reaktionskinetik, ist gewöhnlich viel komplizierter als es die Bruttoreaktion — in unserem Fall die einfache Wasserzerlegung — erkennen läßt.

### 2.1.2. Die Synthese des Wassers

Mit der beschriebenen Elektrolyseeinrichtung soll schließlich noch etwas Knallgas, die Mischung von Wasserstoff mit reinem Sauerstoff, erzeugt und zur Explosion gebracht werden. Dieser Versuch darf nur in Arbeitsgemeinschaften unter sachkundiger Anleitung durchgeführt werden, und die folgenden Vorsichtsmaßnahmen sind in einer protokollarisch festgehaltenen Arbeitsschutzbelehrung zu erläutern und genauestens zu beachten!

Alle Versuchsteilnehmer haben eine Schutzbrille zu tragen, sie halten einen möglichst großen Sicherheitsabstand zur Apparatur ein. Vor der Entzündung des Gasgemisches ist der Mund zu öffnen, damit die Trommelfelle geschützt werden.

Zum Auffangen des Gasgemisches benutzen wir den abgeschnittenen unteren Teil einer widerstandsfähigen Plasteflasche. Gut geeignet sind hierfür leere Kosmetik- oder Waschmittelflaschen, die jedoch unbedingt sorgfältig gesäubert sein müssen. Der Durchmesser des Bechers, den wir nach Abschneiden des Halses erhalten, soll etwas größer sein als der Abstand zwischen den beiden Kohle-Elektroden unserer Elektrolysezelle. Der Gesamtinhalt darf aber höchstens etwa 250 ml betragen!

Dieses Gefäß wird nun mit Wasser bis zum Rand gefüllt und gleichzeitig über beide Elektroden gestülpt. Dieser Schritt wird geübt, bis es gelingt, das Eindringen von Luft in das Gefäß zu vermeiden. Jetzt legen wir eine möglichst lange Tiegelzange griffbereit zurecht und schalten den Strom ein. Im Gefäß sammeln sich nun die an beiden Elektroden entwickelten Gase an. Sobald es sich einigermaßen gefüllt hat, entnehmen wir den Plastebecher mit Hilfe der Tiegelzange — keinesfalls fassen wir ihn mit der Hand an! — und nähern ihn, die Öffnung nach unten haltend, am ausgestreckten Arm einer Bunsenflamme. Es folgt eine heftige Explosion, die manchmal ein Ausblasen des Brenners zur Folge hat.

Durch die Vereinigung der Elemente hat sich Wasser gebildet, das unter Umständen als leichter Nebel aus der feuchten Luft ausgeschieden wird. In kaltem Zustand sind Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff metastabil, da die heftige Reaktion nur zustande kommt, wenn zur Einleitung des Vorganges eine Aktivierungsenergie $W_A$ aufgebracht wird, die im wesentlichen dazu dient, die Sauerstoff- und Wasserstoffatome aus den Molekülen der Elemente zu lösen. Sobald dies aber an irgendeiner Stelle erfolgt, bewirkt die plötzlich freigesetzte Reaktionsenergie eine Aktivierung des benachbarten Gases, und die Explosion breitet sich in Form einer Kettenreaktion aus. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsstoßwelle kann mehrere km/s erreichen und liegt damit über der Schallgeschwindigkeit. Der von uns empfundene Knall ist teilweise als ein Durchbrechen der Schallmauer zu erklären!

Da zur Zündung schon kleinste Fünkchen genügen, aber auch katalytisch wirkende Verunreinigungen die Reaktionskette auslösen können, sind bei elektrolytischen Knallgasentwicklern durch Selbstentzündung manchmal Explosionen während der Gasherstellung aufgetreten! Auch aus diesem Grunde entwickeln wir nur kleine Gasmengen, tragen stets die Schutzbrille und halten einen ausreichenden Sicherheitsabstand ein.

Es sei noch angemerkt, daß die Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff zu den chemischen Reaktionen mit der höchsten Energiefreisetzung zählt. In speziellen Knallgasgebläsen nutzt man dies zum Schmelzen von Materialien, etwa von Aluminiumoxid bei der Herstellung von Halbedelsteinen. Auf der Knallgasreaktion beruht auch ein wichtiges Antriebsprinzip der Weltraum- und Militärtechnik. Die hierfür eingesetzten Flüssigraketen werden mit den verflüssigten Gasen betankt, die dann in speziellen Brennkammern zur Reaktion kommen. Ernst zu nehmende prognostische Überlegungen zielen darauf ab, Wasserstoff in weiterer Zukunft als Energieträger für Fahrzeugmotoren anstelle von Benzin oder Dieselöl einzusetzen.

## 2.1.3. Chemische Zerlegung von Wasser

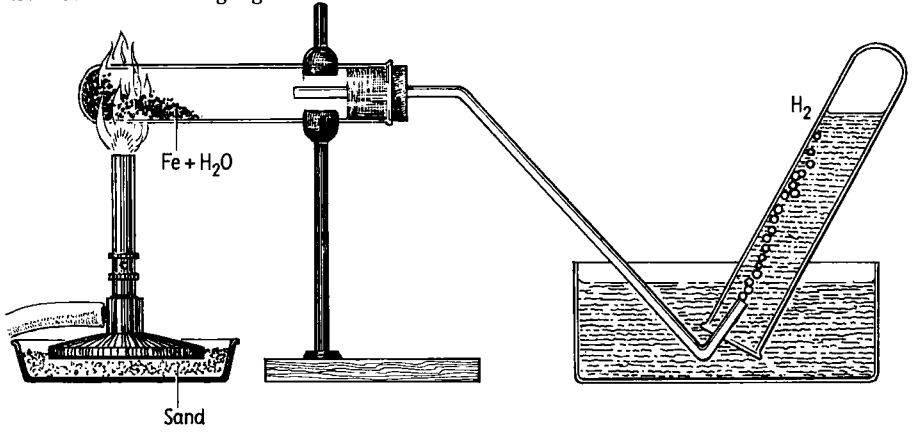
*Eisen verdrängt den Wasserstoff!* Um die Verbindung Wasser auf chemischem Wege zu zerlegen, benutzen wir unedle Metalle, die den Wasserstoff freisetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter Oxidbildung vereinigen. Wir wollen dies sogleich probieren und verwenden dazu Eisen in Form des käuflichen Metallpulvers oder möglichst feiner Feilspäne.

Wir füllen das Eisenpulver mit Hilfe eines Stücks gefalteten Kartons in ein schwerschmelzbares Reagenzglas ein. Die Füllhöhe vom Boden aus soll etwa 2,5 cm betragen. Aus der Pipette geben wir nun tropfenweise insgesamt 0,5 ml Wasser so hinzu, daß die Flüssigkeit vom Metallpulver möglichst gleichmäßig aufgesaugt wird. Über dieses feuchte Gemisch wird nochmals eine 2,5 cm dicke Schicht von trockenem Eisenpulver aufgeschüttet. Dieses Glas wird in die Apparatur eingesetzt, die in Abb. 2.3. dargestellt ist. Wir benötigen dazu einen gut passenden, durchbohrten Gummistopfen, in den das in der dargestellten Weise gebogene Glasrohr eingeführt wird. Zum Schutz vor zu großer Erwärmung wird die Innenseite des Stopfens mit einem passend geschnittenen, gleichfalls durchbohrten Blechscheibchen oder einem Stück Asbestpappe versehen. Das Reagenzglas wird waagerecht in ein Stativ in einer Höhe eingespannt, die ein Umspülen durch den besonders heißen Saum der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners ermöglicht. Das gebogene Glasrohr tauchen wir mit dem offenen Ende in eine wassergefüllte Schüssel, beispielsweise eine Fotoschale, ein. Über seinem aufgebogenen Ende befestigen wir, analog den Versuchen des vorigen Abschnittes, ein wassergefülltes Reagenzglas zum Auffangen des entwickelten Gases.

Der Versuch wird begonnen, indem wir das Eisenpulver vom trockenen Ende der Säule her so hoch wie möglich erhitzen. Wir benutzen dazu einen möglichst kräftigen Bunsenbrenner und öffnen die Luftzufuhr weit, so daß die Flamme die bekannte Gliederung in den inneren Kegel und den schwachleuchtenden äußeren Teil zeigt. Ein eventuelles Zurückschlagen der Flamme bei zu starker Luftzufuhr erkennen wir am Verschwinden dieser Aufteilung und einem leichten Pfeifen. Die Verbrennung setzt dann bereits im Innern des Brenners ein, der sich stark erwärmt. In diesem Fall sperren wir die Gaszufuhr und entzünden die Flamme neu, nachdem wir die Luftregelung etwas gedrosselt haben.

Für das Gelingen des Versuches ist es entscheidend, daß der äußere Saum der Flamme zunächst den Bereich des Reagenzglases dicht neben der gefüllten Zone bis zum Glühen bringt. Wenn das der Fall ist, schieben wir den Brenner allmählich unter die Zone des trockenen Eisenpulvers. Die daneben befindliche feuchte Schicht erhitzt sich dabei mit, und es bildet sich Wasserdampf, der mit dem hocherhitzten trockenen Eisen in Kontakt kommt. Die Oberfläche der Eisenteilchen wird oxidiert, indem sich das Metall mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet und den Wasserstoff freisetzt. Dieses Gas ent-

2.3. Chemische Zerlegung von Wasser



weicht, zunächst noch mit Luft vermischt, durch das Glasrohr in Form von Blasen, die sich in dem wassergefüllten Reagenzglas sammeln. Wir füllen der Reihe nach mehrere Gläschen, die wir bis zur Beendigung der Reaktion umgekehrt im Wasserbehälter stehenlassen. Damit sie nicht umkippen, befestigen wir sie mit Stativklemmen oder einer Halterung aus passend gebogenem Draht. Wenn keine Gasblasen mehr entweichen, brechen wir das Erhitzen ab und führen mit den Reagenzgläsern der Reihe nach die Knallgasprobe durch.

Damit wir uns beim eventuellen Zerspringen keine Schnittwunden zuziehen, fassen wir die Gläser nicht mit der Hand, sondern stets mit einem Reagenzglashalter oder einer Tiegelzange an!

Wenn wir die Gläser mit der Öffnung nach unten an die Bunsenflamme bringen, entzündet sich das Gasgemisch. Je nach dem Mischungsverhältnis zwischen restlicher Luft und Wasserstoff bemerken wir dabei einen heftigen Knall, ein charakteristisches Pfeifen oder nur ein rasches Abbrennen des Wasserstoffs mit bläulicher Flamme. Wir halten die Beobachtungen im Protokoll fest.

Aus diesem Versuch können wir ein allgemeines Rezept für die Zerlegung chemischer Verbindungen ableiten: Um aus einer Verbindung der allgemeinen Formel $A_xB_y$, deren Moleküle x Atome des Elements A und y Atome des Elements B enthalten, die Komponente A freizusetzen, bringt man den Stoff mit einem Mittel C zur Reaktion, das sich leichter mit B verbindet als A. Eisen, das in unserem Versuch die Rolle von C übernimmt, besitzt eine größere chemische Affinität zum Sauerstoff als der Wasserstoff, den es aus dem Wasser verdrängt. Auch viele andere Metalle, beispielsweise Zink, Aluminium oder Magnesium, sind dazu befähigt, während »edle« Metalle, wie z. B. Kupfer, Silber, Platin oder Gold, das Wasser nicht zu zersetzen vermögen. Man ordnet die Metalle nach ihrem Bestreben zur Verbindung mit dem Sauerstoff in eine Reihe, die mit dem edelsten Metall Gold beginnt und bei den sehr unedlen Alkalimetallen Natrium, Kalium usw. endet. Quantitativ wird die Stellung in der Reihe, also die Affinität zum Sauerstoff, durch die sogenannte Freie Enthalpie der Reaktion bestimmt. Den Wasserstoff können alle Metalle aus dem Wasser verdrängen, deren Änderung der Freien Enthalpie bei der Oxydation größer ist als bei der Verbrennung von Wasserstoff.

*Magnesium – unedel, aber geschützt.* Die besonders unedlen Metalle Natrium oder Kalium reagieren mit Wasser schon bei niedriger Temperatur stürmisch unter Freisetzung von Wasserstoff, wobei sich Basen bilden. Dies gilt im Prinzip auch für Magnesium, das Wasser gemäß nachstehender Gleichung zerlegt:

$$2\,Mg + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Mg(OH)_2 + H_2 \qquad (4)$$

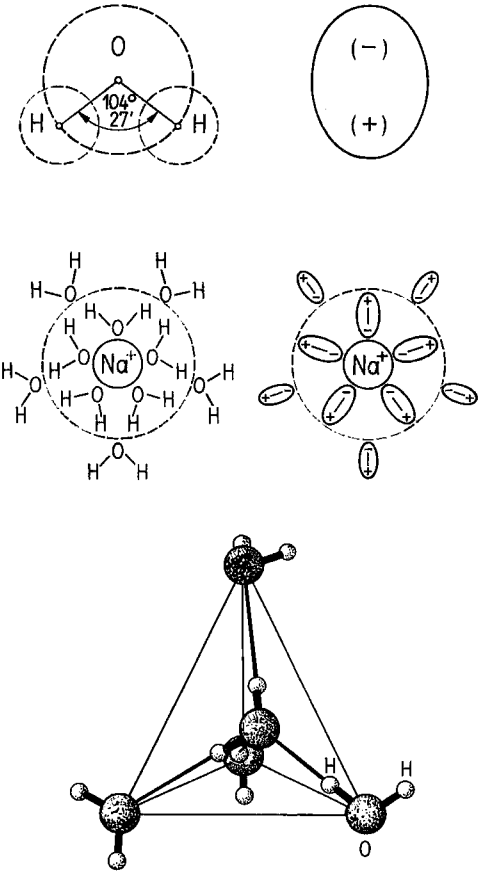
Das gebildete basische Magnesiumhydroxid löst sich jedoch nur gering in Wasser (nur knapp $\frac{1}{10}$ mg je Liter). Dies genügt indessen, um die Reaktion (4) mit dem folgenden kleinen Versuch nachzuweisen.

Wir erhitzen eine Messerspitze Magnesiumpulver mit 5 ml Wasser, dem wir einige Tropfen alkoholischer Lösung des Indikators Phenolphthalein zufügen, in einem Reagenzglas bis zum Sieden. Aufgrund der basischen Reaktion des gelösten Hydroxids färbt sich die Flüssigkeit rot. Der überwiegende Teil des Reaktionsprodukts überzieht jedoch das Metall mit einer grauen dünnen Schicht, die den weiteren Angriff aufhält. Dieser Reaktionshemmung durch Schutz- oder Passivschichten ist es zu verdanken, daß die unedlen Gebrauchsmetalle nicht sofort vom Wasser angegriffen werden. Besonders widerstandsfähige Passivschichten bilden Chromium und Aluminium aus, während sich das Eisen weniger effektiv schützt und an feuchter Luft »rostet«.

Am Beispiel des Magnesiums wollen wir zeigen, daß die Passivität unedler Metalle aufgehoben wird, wenn man die Schutzschicht teilweise zerstört. Wir geben dazu einige Magnesiumspäne – auch Späne von Magnesiumlegierungen sind geeignet – oder etwas Magnesiumpulver in Reagenzgläser. Diese Gläser füllen wir der Reihe nach mit Leitungswasser, Wasser, dem wir ganz wenig Salzsäure oder Essig zufügen, und mit verdünnten Lösungen von Kochsalz NaCl oder Eisen(III)-chlorid $FeCl_3$ (Vorsicht ätzend!). In angesäuertem Wasser sowie in den Salzlösungen beobachten wir die Bildung von Gasbläschen und eine rasche Korrosion des Metalls. Dies wird noch verstärkt, wenn wir das

Metall mit einem Kupferdraht berühren oder einfach einige Stückchen Kupfer in das Glas geben. Dabei bilden sich zwischen dem Kupfer als Katode und dem Magnesium als Anode elektrochemische Lokalelemente aus, bei denen eine katodische Abscheidung von Wasserstoff und eine anodische Metallauflösung vor sich geht. Auch bei Anwesenheit nur eines Metalls ist die Korrosion häufig als ein elektrochemischer Vorgang aufzufassen, da zwischen den verschiedenen Oberflächenbereichen erhebliche Potentialunterschiede bestehen können (vgl. Abschn. 5.3.).

Doch zurück zu unserer Versuchsserie! Bei einigen der Gläschen entwickelt sich, eventuell durch Erwärmen beschleunigt, so viel Wasserstoff, daß wir das Gas auffangen und mit der Knallgasprobe nachweisen können. Wir füllen dazu engere Reagenzgläser (Halbmikrogläschen) mit Wasser und tauchen sie mit einer geschickten Bewegung umgekehrt in die weiteren Gläser ein, so daß eine »Minivorrichtung« zum Sammeln des Gases entsteht. Die teilweise gefüllten Gläschen halten wir mittels einer Klemme mit dem offenen Ende nach unten an die Bunsenflamme.
Wir merken noch an, daß die zerstörende Wirkung von Salzen und Säuren auf die Passivschichten der Metalle große volkswirtschaftliche Probleme aufwirft, die in einer verstärkten Korrosion an Industrieluft, in Meerwasser oder auch im Angriff verchromter Fahrzeugteile bei den im Winter mit Magnesiumchlorid $MgCl_2$ gesprühten Straßen unangenehm in Erscheinung treten.




2.4. Struktur und Anordnung von Wassermolekülen
oben: gewinkelter Aufbau und schematische Darstellung des Dipolcharakters von $H_2O$-Molekülen
Mitte: hydratisiertes Natriumion
unten: tetraedrische Anordnung der Wassermoleküle im Eis (zur besseren Übersicht gedehnt)

## 2.2. Ungewöhnliche Eigenschaften des Wassers

Einleitend hatten wir bereits betont, daß die Verbindung Wasser in physikalisch-chemischer Hinsicht ein ungewöhnliches Verhalten zeigt. Diese Sonderstellung, die für die Vorgänge in Natur und Technik äußerst bedeutungsvoll ist, ergibt sich aus der Struktur der Wassermoleküle.

Wie Abb. 2.4. oben veranschaulicht, besitzen Wassermoleküle einen gewinkelten Aufbau. Die Bindungen vom Sauerstoffatom zu den beiden Wasserstoffatomen schließen einen Winkel von 104 °27' ein. Die beiden chemischen Bindungen kommen durch Elektronenpaare zustande, an denen jeweils das einzige Elektron des Wasserstoffatoms und je ein Hüllenelektron von zwei p-Orbitals des Sauerstoffs beteiligt sind. Allerdings liegt der Ladungsschwerpunkt nicht in der Mitte zwischen dem beteiligten Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom. Infolge der höheren Elektronenaffinität des Sauerstoffs, dem »Streben« nach Bildung einer abgeschlosse-

nen Achterschale, werden die Bindungselektronen relativ weit zum Sauerstoff hin verschoben. Im Ergebnis zeigen Wassermoleküle die Eigenschaften starker elektrischer Dipole. Das negativ geladene Ende befindet sich dabei nahe dem Sauerstoffatom, während die Wasserstoffenden positiv geladen sind. Derartige Dipole wirken, wie wir aus dem Physikunterricht wissen, elektrostatisch aufeinander sowie auf andere geladene oder neutrale Teilchen ein. Diese Dipolwechselwirkung führt zu Anziehungskräften und einem entsprechenden Energiegewinn, wenn sich beispielsweise ein Ion mit einer Hydrathülle aus Wassermolekülen umgibt (2.4. Mitte). Daraus erklärt sich, warum Wasser ein hervorragendes Lösungsmittel für Stoffe darstellt, die in Lösung leicht in Ionen dissoziieren, also für Säuren, Basen und Salze. Bei der Wechselwirkung von Wassermolekülen untereinander ist noch ein anderer Effekt zu berücksichtigen. Die positiv geladenen Enden der Moleküle bestehen im wesentlichen aus den sehr kleinen Protonen, die als Rümpfe der teilweise ionisierten Wasserstoffatome zurückbleiben. Unter geeigneten Winkeln können sich diese positiv geladenen Zentren anderen Sauerstoffenden von Wassermolekülen sehr weit nähern. Infolge der elektrostatischen Anziehung zwischen den ungleichnamig geladenen Zentren kommt dabei eine zusätzliche Bindung zwischen den Molekülen zustande, die als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet wird. In Abb. 2.4. unten ist dargestellt, wie diese Bindungsanteile die Anordnung von Wassermolekülen in einer relativ lockeren und sperrigen Tetraederstruktur begünstigen.

Bei den folgenden Versuchen zum physikalisch-chemischen Verhalten des Wassers ist zu beachten, daß die makroskopisch beobachteten Eigenschaften eine direkte Folge der Besonderheiten des Baues der Wassermoleküle sind.

### 2.2.1. Eis — locker, aber fest gebaut

Der soeben beschriebene Zusammenschluß von Wassermolekülen zu tetraederförmigen Gebilden vollzieht sich verstärkt unterhalb 4 °C in flüssigem Wasser und beim Erstarren zu Eis. Die Volumenausdehnung beim Gefrieren wird auch durch großen äußeren Druck nicht verhindert, was von zerfrorenen Leitungen und Motorblöcken nur zu gut bekannt ist.

Wir können diesen Vorgang studieren, indem wir ein kleines Medizinfläschchen mit Schraubverschluß oder noch besser eine verschließbare Metallampulle vollständig mit Wasser füllen. Um Schäden durch Splitter zu vermeiden, umwickeln wir das Gefäß mehrfach mit dünner Plastfolie, die wir mit Gummiringen oder Draht befestigen. Diese einfache Anordnung überlassen wir bei Frostwetter im Freien oder im Gefrierfach des Kühlschrankes einige Zeit sich selbst. Wir werden feststellen, daß auch widerstandsfähige Gefäßwände unter dem Druck des sich bildenden Eises, also letztlich infolge der Anordnung der Moleküle zu relativ sperrigen Tetraederstrukturen, gesprengt werden.

Andererseits ist Eis trotz der relativ lockeren Packung der Moleküle hart und spröde. Für die folgenden Versuche benötigen wir kleine Eisstückchen von Graupel- bis Hagelkorngröße. Wir erhalten sie, wenn wir größere Eisstücke, in ein trockenes, festes Tuch gewickelt und verschnürt, auf einer festen Unterlage mit einem großen Hammer kräftig bearbeiten.

### 2.2.2. Interessante Kältemischungen

Um Kühleffekte zu studieren, brauchen wir vor allem ein Thermometer, dessen Skala bis zu möglichst tiefen Kältegraden reichen sollte. Geeignet sind übliche Außenthermometer, die wir einschließlich ihrer vor Bruch schützenden Plast- oder Metallfassung einsetzen. Wir befestigen das Instrument so an einem Stativ, daß sich die Ampulle mit der Thermometerflüssigkeit etwa 1 cm über dem Boden eines daruntergestellten Becherglases von 250 oder 500 ml Inhalt befindet.

Zunächst füllen wir 100 ml möglichst schon vorgekühltes Wasser in das Becherglas und fügen einige Eisbrocken hinzu. Wenn wir mit einem Holzstab rühren, wird sich bald die Temperatur von 0 °C einstellen, die einen der Fixpunkte der Temperaturskala nach Celsius bildet. Wir beobachten, daß sich die Temperatur nicht ändert, solange neben flüssigem

Wasser noch Eis vorhanden ist. Dies folgt aus der Phasenregel von Gibbs, wonach die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade f eines Systems gleich der Zahl n der Komponenten minus der Zahl r der Phasen plus 2 ist:

$$f = n - r + 2 \qquad (5)$$

Im Fall einer reinen Eis-Wasser-Mischung liegt nur eine Komponente vor, die in drei Phasen – fester, flüssiger und darüber befindlicher dampfförmiger Zustand – auftritt. Nach (5) bleibt für das System dann kein Freiheitsgrad mehr übrig, und es muß sich bei gegebenem Druck eine konstante Temperatur einstellen. Man spricht von dem sogenannten Tripelpunkt des Stoffes im Gleichgewicht der drei Phasen. Der Tripelpunkt des Wassers liegt somit bei 0 °C und einem Dampfdruck von 609,9 Pa (Pascal) oder 4,579 Torr.

In weiteren Versuchen erneuern wir die Eis-Wasser-Mischung und fügen unter lebhaftem Rühren Kochsalz NaCl oder Ammonsalpeter $NH_4NO_3$ (Salpeterdünger) hinzu. Wir beobachten jetzt eine erhebliche Abkühlung unter den Gefrierpunkt, obwohl das Eis rasch schmilzt. Wie ist dieser Effekt zu erklären?

Durch das Einbringen des Salzes wird die Anzahl der Komponenten vergrößert und das durch Gleichung (5) festgelegte Gleichgewicht gestört. Eine Abkühlung resultiert, weil atomistisch folgendes passiert:

Salze lösen sich in Wasser auf, indem die atomaren Bausteine der Kristalle weitgehend in Ionen nach dem Schema

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- \quad \text{oder} \qquad (6)$$

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NO_3^-$$

dissoziieren. Dieser Vorgang ist energetisch günstig, da sich die Ionen in der Lösung mit einer Hydrathülle von Wassermolekülen umgeben. Wie Bild 2.4. veranschaulicht, wenden die Wasserdipole den Ionen dabei vorzugsweise die elektrisch entgegengesetzt geladenen Enden zu. Infolgedessen kommt es zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Ionen und ihrer Hydrathülle, woraus ein Energiegewinn resultiert.

Die so umgeordneten Wassermoleküle starker Salzlösungen neigen bei Abkühlung in viel geringerem Maße als die Moleküle des reinen Wassers dazu, die festgefügte Tetraederordnung des Eises einzugehen; infolgedessen scheidet sich Eis aus Salzlösungen erst bei Temperaturen wesentlich unter 0 °C ab. Befindet sich die Lösung wie in unserem Experiment in Kontakt mit Eis, so geht die feste Phase sogar in den flüssigen Zustand über, weil dies thermodynamisch wegen der größeren Unordnung günstig ist. Dabei kommt es zu einer Abkühlung, denn die zum Schmelzen erforderliche Umwandlungsenergie, die Schmelzwärme, die für Eis je Gramm nicht weniger als 333,5 Joule $\cdot g^{-1} \triangleq 79{,}65$ cal $\cdot g^{-1}$ beträgt, wird der umgebenden Lösung entzogen. Eine Grenze der Temperaturerniedrigung wird erreicht, wenn sich die Lösung soweit verdünnt und abgekühlt hat, daß ein Erstarren von Eis aus der Lösung möglich wird, sich also ein neues Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase eingestellt hat. Seine Lage ist von der Art des Salzes und den Mengenverhältnissen abhängig. Eine optimale Abkühlung erreicht man demnach, wenn fein zerkleinertes Eis oder auch Schnee mit soviel Salz vermischt wird, daß sich eine annähernd konzentrierte Lösung bildet, denn überschüssiges Salz würde die Wärmebilanz ebenso wie überschüssiges Wasser nur belasten. Außerdem muß man durch eine thermische Isolation des Gefäßes von der Umgebung dafür sorgen, daß ein Wärmeaustausch mit der Raumluft oder warmen Unterlagen weitgehend ausgeschlossen wird.

Wir wollen die so gewonnenen theoretischen Erkenntnisse sogleich für verbesserte Versuche mit Kältemischungen anwenden.

Dazu isolieren wir das Becherglas mittels wärmedämmender Stoffe wie Watte, Piatherm-Schaumstoff oder ähnlichem, indem wir es in ein größeres Gefäß einbetten, das auf dem Boden und an den Wänden mit einer festgepreßten, dicken Schicht (einige cm) dieser Dämm-Materialien versehen ist. Ein aus zwei Stücken zusammengesetzter Deckel aus Schaumstoff, den wir auf Sperrholz aufkleben und mit Öffnungen für das Thermometer, ein Reagenzglas und den hölzernen Rührstab versehen, vermindert den Wärmeaustausch nach oben, wodurch längere Kühlversuche möglich werden.

Nunmehr mischen wir in dem Becherglas 100 g zerkleinertes Eis oder Schnee mit 37 g NaCl unter fortwährendem Rühren zusammen und verfolgen die Temperatur bis zum

vollständigen Schmelzen des Eises. Wir verzeichnen eine Abkühlung bis nahe −20 °C; theoretisch sind bei Vermeidung von Verlusten sogar −22 °C erreichbar.

Aufgrund der rascheren Löslichkeit und der Eigenschaften ihrer Lösungen sind andere Salze für Kältemischungen noch besser geeignet:

- Mit 30 g Ammoniumchlorid $NH_4Cl$ und 100 g Eis sind −18 °C erreichbar.
- Mischungen von 100 g Ammoniumnitrat $NH_4NO_3$ (Ammonsalpeter, als Düngemittel verbreitet) und 100 g Eis liefern optimal eine Abkühlung auf −25 °C.
- Ebenfalls −25 °C lassen sich erzielen, wenn 100 g Eis mit einer Mischung aus 38 g Natriumsulfat $Na_3SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (Glaubersalz), 23,5 g Natriumnitrat $NaNO_3$ (Natronsalpeter) und 23,5 g Ammoniumchlorid $NH_4Cl$ (Salmiaksalz) vermengt werden.
- Der stärkste Effekt läßt sich mit kristallwasserhaltigem Calciumchlorid $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ erzielen. Bei sorgfältigem Mischen von genau 100 g Eis mit 143 g des auf 0 °C vorgekühlten Salzes sind −55 °C erreichbar!

*Achtung!* Wir vermeiden bei diesen Mischungen das Eintauchen des Fingers und überhaupt jeden Kontakt mit der Haut, da sonst Frostblasen die Folge sein können. Auch verwenden wir zum Rühren nur Holz- oder Plaststäbe und keine Metalle, die wegen ihrer großen Wärmeleitfähigkeit die Kälte an die Hand übertragen würden.

Die hier beschriebenen Kältemischungen werden im Labor vielfach genutzt; beispielsweise zur Kondensation leichtflüchtiger Destillate (vgl. Herstellung von Ethanal, Abschn. 6.3.5.). Praktisch sehr bedeutungsvoll ist der Einsatz von ungereinigtem und durch Zusätze »denaturiertem« Kochsalz (»Viehsalz«) sowie von konzentrierter Magnesiumchloridlösung (»Sprühlauge«) zum Auftauen von Eis und Schnee auf Gehsteigen und Fahrbahnen. Im Gegensatz zu verbreiteten Annahmen ist die Verflüssigung dabei nicht von einem Erwärmen, sondern vielmehr einer zusätzlichen Abkühlung begleitet.

Wegen der großen Bedeutung in der Natur simulieren wir noch die Eisbildung in Meerwasser in einem kleinen Versuch: Wir lösen 3 g Kochsalz in 100 g Wasser und füllen wenige ml dieses »künstlichen Meerwassers« in ein Reagenzglas, das wir einige Zeit in eine Kältemischung eintauchen. Wenn sich eine Eisschicht gebildet hat, kippen wir den Inhalt aus (nötigenfalls mit einem gebogenen Draht nachhelfen!) und trocknen das Eis durch sorgfältiges Abwischen mit Filter- oder Löschpapier von allen Seiten ab. Das restliche Eis schmelzen wir in einer kleinen Abdampfschale und dampfen über der Bunsenflamme bis zur Trockne ein. Wir erhalten fast keinen Rückstand, da das gebildete Eis praktisch frei von Salz ist. Süßwasser läßt sich aus dem Meerwasser der Ozeane auch durch Gefrieren gewinnen, und man erwägt neuerdings sogar das Heranschleppen von Eisbergen aus kalten Regionen, um den steigenden Süßwasserbedarf in wasserarmen Regionen zu dekken.

Allgemein stellt sich beim Erstarren von Lösungen – auch von nichtionischen Lösungen und Mischungen – ein Verteilungsgleichgewicht ein, wobei die gelösten Verunreinigungen in der überwiegenden Mehrheit der Fälle in der flüssigen Phase angereichert werden. Darauf beruhen wichtige Reinigungsverfahren, vor allem in der Halbleiterindustrie. Durch wiederholten Durchgang einer aufgeschmolzenen Zone durch Stäbe der Halbleitermaterialien Silicium oder Germanium erreicht man, daß sich die Verunreinigungen schließlich an den Stabenden anreichern, während die Stabmitte immer reiner wird (Zonenschmelzverfahren).

### 2.2.3. Wasser in Kristallen

Chemikalien gelten normalerweise als besonders rein, wenn sie in Form einheitlicher und wohlgebildeter Kristalle vorliegen. Verunreinigte Stoffe bilden erfahrungsgemäß nur kleine und »mißgebildete« Kristalle, jedoch ist keineswegs jeder nichtkristalline Stoff verunreinigt. So lassen sich neuerdings selbst von reinen Elementen wie Silicium oder von Legierungen wie $Fe_{75}B_{25}$ oder $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ durch sehr rasches Abschrecken beim Erstarren amorphe oder glasartige Phasen herstellen, die als Spezialwerkstoffe wachsende Bedeutung erlangen.

Gerade die schönsten und größten Kristalle enthalten häufig beträchtliche Mengen gebundenen Wassers, das nur mit Mühe entfernt werden kann, wobei die Kristalle zerfallen. Dieses Kristallwasser rechnet der Chemiker nicht zu den Verunreinigungen, aber er muß den Wassergehalt in den Formeln ausweisen und bei Stoffeinwagen berücksichtigen. Wir betrachten hier folgende Beispiele von Salzen mit Kristallwasser:

–Natriumcarbonat (Soda) kristallisiert aus wässrigen Lösungen in Form großer farbloser Kristalle, die je Natriumatom 5 Moleküle $H_2O$ enthalten; ihre Formel lautet dementsprechend $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$. Mit Hilfe der relativen Molmassen berechnen wir leicht, daß handelsübliche Kristallsoda somit rund 60% Wasser enthält. Wir überzeugen uns davon, indem wir eine Messerspitze des Salzes in einem schwerschmelzbaren, durch Erhitzen getrockneten Reagenzglas über der Bunsenflamme zuerst schwach, dann stärker erhitzen. Die Kristalle zerspringen unter Knistern, und im oberen Teil des Glases scheiden sich Wassertröpfchen ab. Am Boden des Glases bleibt ein feinpulveriger Rückstand wasserfreier Soda zurück. Analog können wir andere Salze auf den Gehalt an Kristallwasser prüfen, wozu wir die Chemikalienliste am Anfang des Buches konsultieren.

– Die prächtigen blauen Kupfersulfatkristalle, die im Handel erhältlich sind, entsprechen der Formel $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$; sie bestehen also zu reichlich $\frac{1}{3}$ aus Wasser. Wir erhitzen wiederum eine Messerspitze des Salzes im Reagenzglas. *Vorsicht!* Kupfersulfat ist wie alle löslichen Kupfersalze giftig und gehört zu den Giften der Abteilung II des Giftgesetzes der DDR.

GIFT

Wir beobachten erneut ein Zerspringen und die Abscheidung von Wasser an der oberen Wand des Glases. Der Rückstand, der aus dem wasserfreien Salz besteht, ist darüber hinaus nahezu farblos; d. h., die blaue Farbe der Kristalle wird durch das gebundene Wasser hervorgerufen.

– Kobaltsalze zeigen bei Aufnahme von Kristallwasser einen Farbumschlag von Blau nach Rot. Wir erhitzen eine Messerspitze des rubinroten Cobalt(II)-chlorids der Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$. Wenn wir den blauen Rückstand danach einige Zeit der feuchten Luft aussetzen, färbt er sich durch Wasseraufnahme erneut rot. Auf Grund dieses Verhaltens wird Cobaltchlorid häufig als Indikator für Wasser benutzt. So wird das als Trockenmittel gehandelte Silikagel mit Spuren des Salzes versetzt. Der Farbumschlag nach rot zeigt dann an, wenn die Fähigkeit zur Wasseraufnahme erschöpft ist und das Trockenmittel erneuert werden muß.

Anschaulich können wir den Einbau von Kristallwasser, ausgehend von der oben behandelten Dipolnatur des Wassers und der Bildung von Hydrathüllen um gelöste Ionen, leicht verstehen: Bei der Kristallisation nehmen die Metallionen, die ohnehin kleiner als die meisten Anionen sind, einen Teil der Hydrathülle in das Kristallgitter mit. Im Kristall liegen dann komplexe Ionen vor, die aus dem zentralen Metallion und regelmäßig darum gruppierten Molekülen bestehen. Neben Wassermolekülen sind auch andere Moleküle oder Radikale mit Dipolcharakter zur Bildung solcher komplexen Ionen befähigt, beispielsweise $OH^-$, $NH_3$, NH =, $CN^-$ u. a. Aus sterischen Gründen können in der strengen Ordnung des Kristalls nur kleine ganze Zahlen solcher Liganden um die Metallionen herum eingebaut werden. Ihre Anzahl je Zentralion wird Koordinationszahl genannt.

Allgemein bezeichnet man Verbindungen dieser Art als Komplexverbindungen. Die hydratisierten bilden ein wichtiges Beispiel für die große Mannigfaltigkeit solcher Stoffe.

Aus dem Gesagten und unseren Experimenten folgt, daß die Wassermoleküle in den Kristallen hauptsächlich durch elektrische Dipolkräfte und durch Wasserstoffbrücken gebunden sind. Diese relativ schwache Bindung erklärt, warum das Kristallwasser bereits durch mäßiges Erhitzen ausgetrieben werden kann. Darüber hinaus stellt sich in abgeschlossenen Gefäßen über jedem hydratisierten Salz ein Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck ein. Beispielsweise beträgt dieser Druck für Kupfersulfat bei 25 °C 1027 Pa oder 7,71 Torr. Ist der Wasserdampfdruck in der umgebenden Atmosphäre kleiner, so geben die Kristalle auch bei normaler Temperatur allmählich Wasser ab oder, wie man sagt, sie »verwittern«. Umgekehrt wird vom wasserfreien Salz solange Feuchtigkeit aufgenommen, wie der Dampfdruck über dem

Gleichgewichtsdruck des jeweiligen Hydrats liegt, bzw. bis der Salzvorrat vollständig hydratisiert ist. Aufgrund dieses Verhaltens werden hydratisierte Salze benutzt, um in geschlossenen Gefäßen einen konstanten Wasserdampfdruck einzustellen.

### 2.2.4. Adsorbiertes Wasser

Infolge ihres Dipolcharakters neigen Wassermoleküle auch in besonderem Maße dazu, sich an Oberflächen fester Stoffe anzulagern. Die Ausbildung solcher Oberflächenschichten, in denen nur eine oder wenige Lagen atomarer Teilchen enthalten sind, wird Adsorption genannt. Die meisten festen Stoffe sind an feuchter Luft mit einer adsorbierten Wasserschicht überzogen. Bei Gläsern bilden sich darüber hinaus durch oberflächliche Einlagerung von Wassermolekülen Quellschichten aus, in denen das Wasser ziemlich fest gebunden ist. Wir überzeugen uns davon, indem wir einen Rundkolben mit einem Wattebausch verschließen, in den wir zuvor einige Körnchen entwässertes Cobalt(II)-chlorid hineingegeben haben. Beim Erhitzen über dem Drahtnetz oder im Sandbad mit kräftiger Flamme werden oberhalb 150 °C und nochmals oberhalb 300 °C merkliche Mengen von oberflächlich gebundenem Wasser freigesetzt, die beim Abkühlen teilweise von dem Salz aufgenommen werden und den Farbumschlag von Blau nach Rot veranlassen. Der Effekt wird noch deutlicher, wenn wir den Kolben mit etwas zerstoßenem Glas oder gar mit Glaswolle beschicken. (Vorsicht! Fasern von Glaswolle können auf der Haut unangenehme Juckerscheinungen auslösen.) Die allmähliche Abgabe von adsorbiertem Wasser ist beispielsweise in der Hochvakuumtechnik bedeutungsvoll, da hierdurch der erreichbare Enddruck verschlechtert bzw. das Vakuum in abgeschmolzenen Gefäßen wie Farbbildröhren allmählich beeinträchtigt wird. Längeres Aufheizen auf 300 bis 400 °C ist ein bewährtes, aber aufwendiges Mittel, um adsorbierte Wasserhäute unter fortwährendem Pumpen im Hochvakuum zu entfernen.

Abschließend merken wir noch an, daß einige der in diesem Abschnitt behandelten »ungewöhnlichen Eigenschaften« des Wassers auch bei anderen Flüssigkeiten mit starkem Dipolcharakter beobachtet werden. Das gilt beispielsweise für verflüssigtes Ammoniak $NH_3$ (Siedepunkt bei Normaldruck — 40 °C), in dem Salze gleichfalls unter Dissoziation gelöst werden. Autoren utopischer Geschichten sind dadurch angeregt worden, über Möglichkeiten von Lebensvorgängen mit Ammoniak als Lösungsmittel zu spekulieren. Insgesamt scheint es indessen, daß die Eigenschaften des Wassers doch in vieler Hinsicht einzigartig sind, wodurch die geologische wie biologische Aktivität auf unserem Planeten sowie die Prozesse der Technik maßgeblich bestimmt werden.

## 2.3. Die »Härte« des Wassers und ihre Beseitigung

Natürliches Quell- oder Flußwasser enthält auch noch nach der üblichen Reinigung durch Filtration und Desinfektion gelöste Salze als Verunreinigungen. Traditionsgemäß wird der je nach Herkunft sehr unterschiedliche Gehalt an gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen — nicht sehr glücklich! — als die Härte des Wassers bezeichnet und in Härtegraden °dH angegeben. Ein solcher »deutscher Härtegrad« entspricht einem Gehalt von 10 mg CaO je Liter Wasser. Der Beitrag der verschiedenen Calcium- und Magnesiumsalze — neben Carbonaten finden sich vor allem Sulfate, Chloride, Nitrate und Salze der organischen Humussäuren — wird auf den hinsichtlich der Bindung von Anionen äquivalenten Gehalt von CaO umgerechnet. Angaben über die Einteilung in »weiche« und »harte« Wässer enthält Tabelle 1.
Lokal kann die Wasserhärte allerdings je nach dem Ursprung und der Aufbereitung sehr unterschiedlich sein.

Praktisch ist die Wasserhärte und ihre Herabsetzung von enormer Bedeutung, vor allem aus folgenden Gründen:

— In Dampferzeugern, Turbinen, Leitungen usw. setzt sich ein Teil der gelösten Salze in Form von Kesselstein ab, dadurch können schwere Verluste hinsichtlich der Funktion und Energieausbeute verursacht werden;
— Seifen (nicht synthetische Waschmittel)

Tabelle 1
Einteilung der Wässer nach ihrer Gesamthärte

| Bezeichnung | Härtegrade °dH |
|---|---|
| sehr weich | 0 ... 4 |
| weich | 4 ... 8 |
| mittelhart | 8 ... 12 |
| ziemlich hart | 12 ... 18 |
| hart | 18 ... 30 |
| sehr hart | über 30 |

werden durch Bildung unlöslicher Calcium- und Magnesiumsalze teilweise ausgefällt und somit unwirksam;
– der Geschmack von Kaffee, Tee und anderen Nahrungsmitteln wird bei zu großer Wasserhärte beeinträchtigt, und
– empfindliche Pflanzen leiden, wenn sie fortwährend mit hartem Wasser gegossen werden.

### 2.3.1. Bestimmung der Gesamthärte des Wassers

Zur ständigen Kontrolle der Gesamthärte des Wassers und ihrer durch verschiedenartige Salze verursachten Anteile sind empfindliche Labormethoden ausgearbeitet worden. Wir wollen uns hier mit einer vereinfachten Bestimmung der Gesamthärte mittels Seifenlösung begnügen. Die altbewährte Methode baut darauf auf, daß lösliche Alkaliseifen, die Natrium- oder Kaliumsalze der Fettsäuren (vgl. Abschn. 6.3.5.), mit Calcium- oder Magnesiumsalzen unter Ausfällung unlöslicher Kalk- oder Magnesiaseifen reagieren. Zwischen dem Natriumsalz der Palmitinsäure und gelöstem Calciumhydrogencarbonat, einem der wichtigsten Härtebildner, verläuft diese Reaktion nach der Gleichung:

$$2\ C_{15}H_{31}{-}COONa + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (C_{15}H_{31}{-}COO)_2Ca\downarrow + 2\,NaHCO_3 \quad (7)$$

Mit anderen Fettsäuresalzen bzw. Härtebildnern laufen ganz analoge Fällungsreaktionen ab. Wenn man Seifenlösung in hartes Wasser einlaufen läßt, kommt es daher so lange zur Ausfällung der Seife, bis die gesamte Wasserhärte beseitigt ist. Erst danach kann die Seife ihre Waschwirkung wegen der verminderten Oberflächenspannung entfalten, was durch Schaumbildung beim Rühren zu erkennen ist.

Durch Einsetzen der relativen Atommassen in Gleichung (7) – eine nützliche Übung für Leser, die im chemischen Rechnen schon einige Vorkenntnisse besitzen – läßt sich zeigen, daß, auf CaO bezogen, gerade etwa die zehnfache Masse von Natriumpalmitat unwirksam gemacht wird. Je Härtegrad werden also von einem Liter Wasser 100 mg Seife durch Ausfällen verbraucht.

Da wir reines Natriumpalmitat nicht zur Verfügung haben, wollen wir in grober Näherung annehmen, daß diese Relation auch für eine handelsübliche Kernseife im Mittel gültig ist. Allerdings müssen wir noch berücksichtigen, daß Kernseife und Toilettenseifen noch etwa 30% Wasser und verschiedenartige Zusätze enthalten. Seifenpulver oder sogenannte gefüllte Seifen sind für die Versuche überhaupt nicht geeignet, da sie überdies mit Soda versehen sind, wodurch ein Teil der Härte des Wassers abgebaut wird (siehe unten). Wir wählen also Kernseife vom Stück, eine Baby-Toilettenseife oder auch die selbst hergestellten Produkte von Abschnitt 6.3.5. Durch Schaben mit dem Messer stellen wir uns feine Schnitzel her, wägen 13,5 g davon ab und lösen diese Menge unter leichtem Rühren (zu starkes Schäumen vermeiden!) in warmem, destilliertem Wasser (notfalls Regenwasser) auf. Die so erhaltene Seifenlösung benutzen wir für folgende Versuche:

– Wir besorgen uns verschiedene Wasserproben, beispielsweise Leitungswasser, Regenwasser, Flußwasser, Quellwasser und Mineralwasser. Das letztere lassen wir erst einige Zeit geöffnet stehen, damit die gelöste Kohlensäure weitgehend entweicht. Von den Proben geben wir jeweils 200 ml in Bechergläser, die wir durch Einstellen in eine Schüssel mit warmem Wasser etwas erwärmen (wegen besserer Schaumbildung). Nun lassen wir Seifenlösung aus einem Meßzylinder portionsweise zulaufen, wobei wir leicht rühren und die zugegebenen Mengen festhalten. Bei harten Wässern tritt zunächst höchstens eine vorübergehende Schaumbildung ein. Sobald jedoch alle Härtebildner ausgefällt sind, beobachten wir einen recht stabilen feinen Schaum, der nicht mehr „knistert".

Aus den vorher angestellten Überlegungen folgt, daß dies für Wasser von 10 °dH dann der Fall ist, wenn wir reichlich 20 ml Seifenlö-

sung zugegeben haben. Bei sehr weichem Wasser tritt dies entsprechend eher ein, und wir verdünnen unsere Seifenlösung zur bequemeren Bestimmung des Volumens in diesem Fall zweckmäßigerweise mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 5.

Die Ergebnisse, die wir bei den verschiedenen Proben erhalten haben, halten wir protokollarisch fest und schätzen die gewonnenen Härtewerte vergleichend ein. Allerdings sind sie wegen der oben gemachten Näherungen mit Vorsicht einzuschätzen, sie besitzen vorwiegend relative Bedeutung.

— In weiteren Versuchen stellen wir uns durch Auflösen von Calcium- oder Magnesiumsalzen künstlich harte Wässer her. Hierzu können wir beispielsweise Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid verwenden. Wenn wir dies mittels genauer Wägung quantitativ durchführen, wobei der eventuelle Kristallwassergehalt der benutzten Salze berücksichtigt werden muß, können wir unsere Seifenlösung nachträglich „eichen" und die absoluten Härtewerte genauer ermitteln.

### 2.3.2. Enthärten des Wassers

Die teilweise oder gänzliche Beseitigung der natürlichen Wasserhärte bildet für Kraftwerke, viele Industriezweige und für Gartenbaubetriebe ein wichtiges Problem, von dessen Lösung der einwandfreie Ablauf der Produktionsprozesse wesentlich abhängt.

Bereits einfaches Auskochen reicht aus, um die sogenannte „temporäre Wasserhärte" weitgehend auszuschalten. Dieser Anteil wird durch die Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums gestellt, die nur in Lösung stabil sind und beim Kochen unter Abspaltung von Kohlensäure und Ausfall der nahezu unlöslichen normalen Carbonate zerfallen. Wir prüfen dies, indem wir die Härtebestimmung vergleichend an unbehandeltem und ausgekochtem Leitungs-, Quell- oder Mineralwasser durchführen.

Vor allem für Waschvorgänge ist eine Beseitigung der temporären Härte ohne energieaufwendiges Sieden durch Zugabe von Soda möglich. Dabei bilden sich gemäß

$$Na_2CO_3 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2\,NaHCO_3 + CaCO_3\downarrow \quad (8)$$

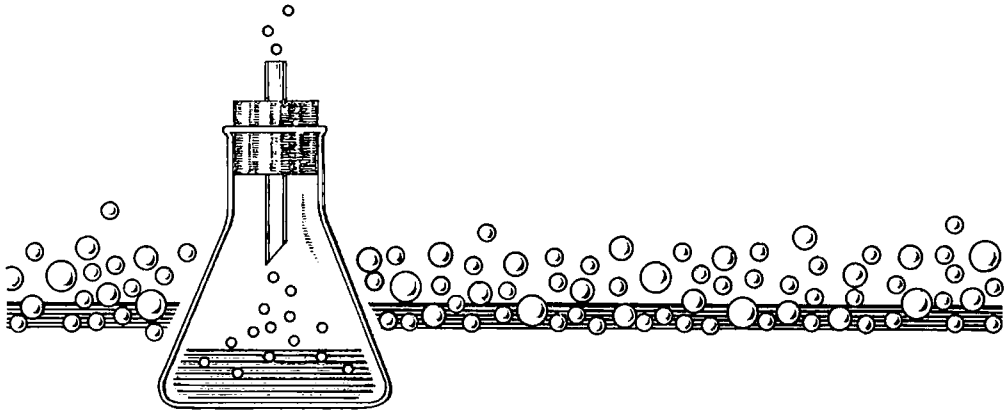
Natriumhydrogencarbonat (Natron) und ausfallendes Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat. Wir prüfen dies wiederum durch Zugabe verdünnter Sodalösung und vergleichende Härtebestimmung. Manche Seifen und viele Waschmittel enthalten zwecks Enthärtung daher einen Zusatz von Soda.

Die von Chloriden, Sulfaten und anderen Salzen hervorgerufene »bleibende Wasserhärte« kann mit diesen einfachen Methoden nicht beseitigt werden. Zur vollständigen Enthärtung muß man das Wasser daher destillieren, was sehr viel Energie erfordert, oder die störenden Calcium- und Magnesiumionen mittels sogenannter Ionenaustauscher entfernen. Darunter versteht man spezielle Kunstharze oder Produkte auf Kohle- und Zellstoffbasis, die eine poröse Struktur sowie viele Molekülgruppen mit austauschfähigen Ionen enthalten. Kationenaustauscher wirken beispielsweise durch Sulfo- ($-SO_3H$) oder Carboxyl- (-COOH) gruppen, die ein Wasserstoffion gegen entsprechende Metallionen austauschen können. Für Anionenaustauscher werden vorwiegend Produkte mit Ammonium- oder Aminogruppen eingesetzt.

Zur Wasserenthärtung benutzen wir käufliche Kationenaustauscher, die als Wofatitaustauscher angeboten werden. Daneben können wir aber auch die Fähigkeit von humushaltigen Stoffen wie Torfmull zum Kationenaustausch prüfen. Wir füllen die Materialien in ein weites Glasrohr, das wir unten mit einem durchbohrten Stopfen verschließen, in den ein Glasrohrstückchen als Ablauf eingepaßt ist. Vergleichende Messungen mit dem Seifentest zeigen, daß auch die nach vorherigem Abkochen noch verbliebene Härte auf diese Weise weitgehend entfernt werden kann. Bei aufeinanderfolgender Anwendung von Kationen- und Anionenaustauschern lassen sich übrigens gelöste Salze vollständig aus dem Wasser entfernen; zur Wasserreinigung in Labors und in der Industrie wird in steigendem Maße davon Gebrauch gemacht.

Als Abschluß dieses Kapitels über Wasser ist festzustellen, daß Experimente mit diesem auf unserer Erde glücklicherweise so häufigen Stoff wichtige Erkenntnisse vermitteln, die für das Verständnis chemischer Grundlagen und chemisch-technischer Prozesse gleichermaßen bedeutsam sind.

# 3. Luft — ein unerschöpflicher Rohstoff



Mehr als 1000 km dick ist die Atmosphäre, die Lufthülle unseres Planeten. Wir kennen ihre Zusammensetzung, die Druck- und Dichteverhältnisse in unterschiedlichen Höhen, ihren Ionisierungsgrad und vieles andere mehr. Was den Pionieren der Höhenforschung noch versagt blieb, nämlich in sehr große Höhen vorzudringen, hat die moderne Raumforschung mit Raketen und künstlichen Erdsatelliten geschafft. War es doch von jeher ein dringendes Bedürfnis des Menschen, über den erdnahen Raum Bescheid zu wissen, denn schließlich ist die Luft über uns als Sauerstoffträger bedeutungsvoll für die Lebensvorgänge auf der Erde. Wetter und Klima werden durch sie bestimmt.

Ein normaler Globus, wie ihn sicherlich mancher unserer Leser besitzt oder wie er ihn aus dem Geographieunterricht kennt, hat einen Durchmesser von 35 cm. Der gewählte Maßstab beträgt demnach 1 : 38 600 000. 1 cm Globusdicke entspricht einer Erdschicht von 386 km Dicke. Wenn wir die Erdatmosphäre nur grob in vier Schichten unterteilen und uns die Dicke der Schichten durch ein senkrecht auf die Oberfläche unseres Globus aufgesetztes Lineal verdeutlichen, so ergibt sich folgendes Bild: Die unterste Luftschicht, die Troposphäre, die etwa bis 12 km reicht, würde auf dem Lineal bei 0,3 mm enden. Das Ende der folgenden Schichten müßten wir so markieren: Stratosphäre (bis 70 km) bei 1,8 mm, Ionosphäre (bis etwa 400 km) bei 10,4 mm und Exosphäre (bis etwa 2000 km) bei 51,8 mm. Die Masse der Erdatmosphäre beträgt $5{,}2 \cdot 10^{15}$ t. Die gleiche Masse hätte vergleichweise ein Stahlwürfel von 86 km Kantenlänge.

Milliardenwerte liegen in der Luft. Physiker und Chemiker verstanden es, sie zu nutzen. Aufbauend auf den Arbeiten von Andrews, Faraday, Joule und Thomson, konnte Linde ein technisches Verfahren zur Luftverflüssigung entwickeln. Haber und Bosch

schufen ein Verfahren, bei dem Luftstickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt werden. Was noch im vorigen Jahrhundert utopisch schien, nämlich Düngemittel, Säuren und andere chemische Verbindungen aus der Luft herzustellen, ist in den letzten 80 Jahren Wirklichkeit geworden.

## 3.1. Ein interessantes Gemisch

Luft wurde bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts als ein Stoff einheitlicher Zusammensetzung angesehen. Erst durch die Untersuchung von Verbrennungsvorgängen gewannen der Engländer Priestley und der Franzose Lavoisier die Erkenntnis, daß Luft eine Mischung der beiden Elemente Stickstoff und Sauerstoff darstellt. Noch 1860 gibt der englische Naturforscher Faraday die Zusammensetzung der Luft wie folgt an: 21 Raumteile Sauerstoff, 79 Raumteile Stickstoff. Als aber der englische Chemiker Rayleigh 1894 die Litergewichte von zwei Stickstoffproben verglich, die er zum einen aus Luft isoliert, zum anderen durch chemische Reaktion aus Stickstoffverbindungen gewonnen hatte, stellte er einen Unterschied fest. Sein Landsmann Ramsay widmete sich diesem Problem und fand heraus, daß der aus Luft gewonnene Stickstoff nicht rein war, sondern zu etwa 1% ein bisher unbekanntes Element enthielt, dem man den Namen Argon (das Träge) gab, weil es nicht gelang, den Neuling unter den Elementen mit anderen Elementen zu verbinden. Damit war das erste Edelgas auf der Erde entdeckt. Bereits 1868 hatte man im Chromosphärenspektrum der Sonne jene hellgelbe Linie entdeckt, die dem Edelgas Helium zuzuordnen war. (Über Methoden spektroskopischer Untersuchungen können die Leser in dem Buch »Der gestörte Kristall« von E. Große und C. Weißmantel, Urania-Verlag 1979, Näheres finden.)

Am Beispiel der Aufklärung der Luftzusammensetzung wird uns erneut deutlich, daß die großen Entdeckungen meist nicht die Leistungen einzelner sind, sondern oft mit der Arbeit einer ganzen Generation von Wissenschaftlern verschiedener Bereiche verknüpft sind.

Trockene Luft hat folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 78,095 Vol.-% |
| Sauerstoff | 20,939 Vol.-% |
| Kohlendioxid | 0,031 Vol.-% |
| Edelgase | 0,935 Vol.-% (davon Argon 0,933 Vol.-%) und Spuren von Methan, Distickstoffoxid, Wasserstoff, Ozon und Ammoniak |

Auf die restlichen Edelgase entfallen 0,002 Vol.-%. In 1 $m^3$ Luft sind 15 ml Neon, 5 ml Helium, 1,1 ml Krypton und 0,08 ml Xenon enthalten.

Helium wird aus Luft oder aus Erdgasen gewonnen. Während es früher teilweise zur Füllung von Luftschiffen diente, setzt man es heute auch noch als Trägergas für Stratosphärenballons ein. Ferner dient es als Schutzgas, als Füllgas für Spezialapparaturen, so auch für Gasthermometer, für die Lecksuche bei Vakuumapparaten, und nicht zuletzt ist es Bestandteil der für das Tauchen in großen Tiefen verwendeten Taucherluft, einem Gemisch von 21% Sauerstoff und 79% Helium. Hierbei wird der Luftstickstoff durch Helium ersetzt, das im Blut schlechter löslich ist. Dadurch wird in der Phase des Auftauchens die Gefahr einer Luftembolie, d. h. einer Verstopfung der Kapillaren mit Luftbläschen, vermieden, und die sogenannte Taucherkrankheit bleibt aus.

Die übrigen Edelgase fallen beim mehrfachen stufenweisen Verdampfen flüssiger Luft an. Neon, das Füllgas vieler Glimmlampen und Reklameleuchtröhren, leuchtet beim Durchgang von Strom intensiv orange.

Edelgase zur Füllung von Leuchtstoffröhren und speziellen Metallfadenlampen (z. B. Kryptonlampen) werden in allen größeren Werken, in denen technische Gase mit Hilfe der Luftverflüssigung hergestellt werden, als wertvolles Nebenprodukt gewonnen. Argon wird in Druckflaschen auch in großen Mengen für das Schweißen in Schutzgasatmosphäre geliefert.

## 3.2. Experimente mit Sauerstoff

Sauerstoff ist das auf unserem Planeten am weitesten verbreitete Element. 46,6 M% der

17 km dicken Erdkruste, der Lithosphäre, bestehen aus Sauerstoff. In der Wasserhülle, der Hydrosphäre, ist er mit 89 M% und in der Atmosphäre mit 23,15M% vertreten.

Nahezu alle Lebewesen benötigen Sauerstoff, und zwar vorzugsweise für die Atmung. Wenn wir nicht arbeiten, benötigen wir etwa 100 Liter Luft je Stunde, das sind 20 Liter Sauerstoff. Je nach Tätigkeit kann sich diese Menge vervielfachen. Sinkt der Sauerstoffgehalt der Luft unter 7%, tritt Bewußtlosigkeit ein, ein weiteres Absinken unter 3% führt zum Tode. Industrie und Technik benötigen Sauerstoff für zahlreiche Oxydationsprozesse und für Synthesen. Für die Raumfahrt ist flüssiger Sauerstoff als Oxydationsmittel unentbehrlich.

Zwischen der Sauerstoffdarstellung im technischen Prozeß und im Labor bestehen grundsätzliche Unterschiede. Die Technik benötigt ihn zu Tausenden von Tonnen. Die Apparaturen sind kompliziert und sehr teuer. Die in ihnen verarbeiteten Rohstoffe müssen billig sein. Als ökonomisch günstige Rohstoffquellen stehen Luft und Wasser in nahezu unbegrenzten Mengen zur Verfügung.

Wenn wir für unsere Versuche Sauerstoffmengen benötigen, in der Regel selten mehr als 1 l, so müssen die Apparaturen zu seiner Herstellung billig und leicht bedienbar sein. Den höheren Preis der Ausgangsstoffe nehmen wir dagegen gern mit in Kauf. Wir überlegen uns, daß wir zur Darstellung reinen Sauerstoffs auf Chemikalien zurückgreifen müssen, die ihn reichlich enthalten und aus denen er sich ohne großen Aufwand wieder ganz oder teilweise abspalten läßt. Zu solchen Stoffen gehören die Salze sauerstoffreicher Säuren wie der Salpetersäure und der Chlorsäure und auch die Peroxide.

### 3.2.1. Sauerstoffdarstellung mit einfachen Mitteln

Die Salze der Salpetersäure, die Nitrate, geben einen Teil des Sauerstoffs bereits beim kräftigen Erhitzen ab. Das für uns am leichtesten beschaffbare Nitrat ist das Kaliumnitrat, $KNO_3$, der Kalisalpeter. Wer allerdings gute Verbindung zu einem Betrieb der Landwirtschaft hat, wird sich eine Tüte des Düngemittels Natronsalpeter besorgen, der aus reinem Natriumnitrat $NaNO_3$ besteht. Die eventuell auftretende gelbliche Farbe des technischen Produkts stört uns bei diesem Versuch nicht. Beim Erwärmen werden die genannten Nitrate zersetzt und gehen unter Sauerstoffabgabe in Nitrite über. Für das Kaliumnitrat läßt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:

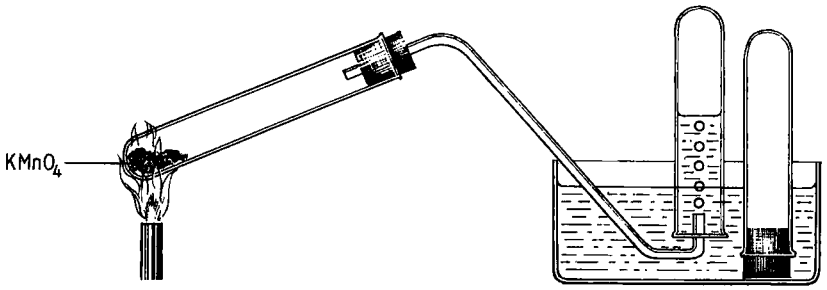
$$2\ KNO_3 \xrightarrow{T > 339\ ^\circ C} 2\ KNO_2 + O_2\uparrow$$

Das gebildete Nitrit verbleibt im Reaktionsgefäß und erstarrt zu einer weißen Masse. Wir heben es für spätere Versuche auf. Den Versuch führen wir am besten in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas aus. Wir füllen es mit etwa 5 g gepulverten Salpeters und spannen es dann senkrecht in ein Stativ ein. Unter das Reagenzglas stellen wir eine mit Sand gefüllte Schale als feuerfeste Unterlage, denn es kommt bei diesen Versuchen oft vor, daß das Glas schmilzt oder springt und die heiße Masse ausläuft. Deshalb halten wir auch beim Erhitzen den Brenner seitlich. Wenn der Salpeter geschmolzen ist, beginnt Sauerstoff zu entweichen. Wir können ihn nachweisen, indem wir einen glimmenden Holzspan in die Öffnung des Glases halten. Der aufsteigende Sauerstoff bringt den Span zum Entflammen (Spanprobe). Anschließend werfen wir mittels einer Tiegelzange oder einer Pinzette ein etwa erbsengroßes Stück Schwefel in die Schmelze. (Keinesfalls halten wir dabei das Gesicht über das Reagenzglas! Wir verwenden auch kein Schwefelpulver, weil die Reaktion sonst wegen der zu großen Oberfläche zu lebhaft verläuft!) Der Schwefel schmilzt in der Salpeterschmelze, entzündet sich schließlich und verbrennt unter lebhafter Feuer- und Lichterscheinung. Dabei entwickelt sich giftiges Schwefeldioxid, deshalb führen wir den Versuch am geöffneten Fenster durch.

Auch aus anderen Salzen können wir durch Erhitzen Sauerstoff gewinnen. So zerfällt z. B. Kaliumpermanganat $KMnO_4$, das Kaliumsalz der Übermangansäure im Mangan(IV)-oxid, in Kaliumoxid und Sauerstoff nach folgender Gleichung:

$$4\ KMnO_4 \rightarrow 4\ MnO_2 + 2\ K_2O + 3\ O_2\uparrow$$

Aus 10 g Kaliumpermanganat können wir etwa 1 l Sauerstoff gewinnen. Wollen wir




3.1. Kaliumpermanganat liefert beim Erhitzen Sauerstoff

fünf Reagenzgläser von Normalgröße mit Sauerstoff füllen, so reichen schon 2 g des Salzes. Zur Versuchsdurchführung benötigen wir ein schwerschmelzbares Reagenzglas mit einfach durchbohrtem Stopfen und Gasableitungsrohr. Wir wollen den Sauerstoff pneumatisch auffangen. Wegen seiner geringen Löslichkeit eignet sich dazu Wasser als Sperrflüssigkeit. Das Gasableitungsrohr, das an seinem Ende etwas gebogen ist, lassen wir in eine mit Wasser gefüllte Glaswanne oder einen länglichen Plastbehälter aus Mutters Küche eintauchen. Wir legen die Gläser in die Wanne, damit sie sich mit Wasser füllen. Nach und nach richten wir sie auf und verdrängen das Wasser durch den einströmenden Sauerstoff. Wenn wir mit mehreren Gläsern arbeiten, müssen wir sie nach dem Füllen sofort unter Wasser mit Gummistopfen verschließen oder mit selbstgefertigten Draht- oder Plastbügeln am Wannenrand festhalten, damit sie nicht kippen und das Gas entweichen lassen. Die Kristalle zerfallen unter Knistern. Meist wird etwas staubförmiges Permanganat mitgerissen. Das Wasser in der pneumatischen Wanne und die Ableitungsrohre färben sich dann rötlich. Wir reinigen sie nach Beendigung des Versuches mit einer Natriumthiosulfatlösung (Fixiersalzlösung), die wir mit etwas verdünnter Salzsäure ansäuern.

Größere Mengen Sauerstoff können wir uns auch aus Wasserstoffperoxid $H_2O_2$ herstellen. Der Chemiehandel bietet es als 30%ige Lösung an. In Apotheken oder Drogerien darf es an die Bevölkerung aber nur mit einem Gehalt von 3% abgegeben werden. Benutzt wird es unter anderem als Konservierungsmittel, als Bleich- oder Desinfektionsmittel und zur Wundbehandlung. Wasserstoffperoxid zerfällt bereits beim Stehen nach der folgenden Gleichung:

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2\uparrow$$

Der Zerfall wird wesentlich beschleunigt, wenn wir ihm etwas Mangandioxid ($MnO_2$, Braunsteinpulver), Aktivkohle, Metallpulver, Blut (geronnen oder frisch) oder Speichel zusetzen. Diese Stoffe wirken als Katalysatoren. Wir wollen das gleich überprüfen, indem wir in Halbmikroreagenzgläsern je etwa 1 ml Wasserstoffperoxid mit einem der genannten Stoffe versetzen und den entstehenden Sauerstoff durch die Spanprobe nachweisen. Geben wir zu etwa 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxid in einem Becherglas die gleiche Menge Tierblut, so schäumt die Mischung sehr stark, der Schaum erstarrt und ist durch die Sauerstoffblasen aufgebläht.

In weiteren Versuchen prüfen wir die katalytische Wirkung von Kupfersulfatlösung (10%ig, mit und ohne Zugabe von Kalilauge), desgleichen Eisen(II)-sulfatlösung, Eisen(III)-chloridlösung (mit und ohne Zusatz von Eisenpulver), Natriumcarbonat, Natriumchlorid und organischen Substanzen (Milch, Zucker, zerstoßenen Blättern von grünen Pflanzen usw.).

Wir werden erkennen, daß die verschiedenartigsten Stoffe den Zerfall des Wasserstoffperoxids katalytisch beschleunigen.

Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Vorgangs, ohne sich dabei selbst zu verbrauchen. Sie setzen die zur Auslösung einer Reaktion notwendige Aktivierungsenergie um einen bestimmten Betrag herab.

Es gibt auch Stoffe, die in umgekehrter Weise wirken. Diese heißen dann negative Katalysatoren (Antikatalysatoren, Stabilisatoren, Inhibitoren). So wirkt z. B. Phosphorsäure dem Zerfall von Wasserstoffperoxid

entgegen. Deshalb ist das im Handel erhältliche Wasserstoffperoxid durch einen Zusatz von Phosphorsäure oder auch durch Harnsäure stabilisiert worden.

Katalysatoren sind für zahlreiche großtechnische chemische Prozesse unerläßlich. Vergessen wir aber auch nicht, daß in der belebten Natur viele Vorgänge durch sogenannte Biokatalysatoren (Enzyme, Fermente, Hormone) gesteuert werden. Da sich Katalysatoren nicht verbrauchen, vermögen sie schon in geringsten Mengen zu wirken. 1 g Labferment vermag z. B. 400 bis 800 kg Milcheiweiß zum Gerinnen zu bringen.

Von besonderer Bedeutung für die Wirkung eines Katalysators ist die Größe seiner Oberfläche. Man erzielt große Oberflächen, indem man poröse, zerklüftete Stoffe mit großer »innerer Oberfläche« verwendet, die kompakten Stoffe pulverisiert oder Metalle auf sogenannte Trägersubstanzen aufdampft. So enthalten z. B. 100 g eines Platinträgerkatalysators nur etwa 200 mg Platin. 1 g kompaktes Nickel hat eine Oberfläche von 0,8 $cm^2$; 1 g Nickelpulver dagegen 10 $m^2$. Das entspricht einem Verhältnis von 1 : 100 000. 1 g aktive Tonerde weist eine Oberfläche von 200 bis 300 $m^2$ auf, bei 1 g Aktivkohle sind es sogar 1000 $m^2$.

### 3.2.2. Wir verbrennen Eisen

Wir hatten uns etliche Reagenzgläser mit Sauerstoff gefüllt, mit Stopfen verschlossen oder umgekehrt am Wannenrand gehaltert. Diesen Sauerstoff wollen wir für Oxydationsversuche einsetzen. Die Gläser müssen restlos mit Sauerstoff gefüllt sein, dürfen demnach beim Umdrehen kein Wasser mehr enthalten.

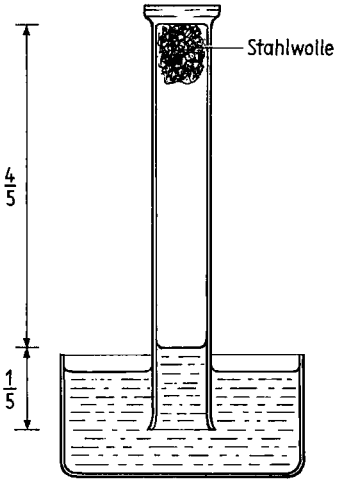
In die Reagenzgläser geben wir kleine Proben von möglichst fein zerkleinertem Blei, Kupfer, Aluminium, Zink und Zinn und verschließen die Gläser lose mit Watte. Anschließend erhitzen wir die im Sauerstoff liegenden Metalle. Wir werden z. T. recht lebhafte Reaktionen beobachten. Zurück bleiben die entsprechenden Metalloxide.

Im reinen Sauerstoff gelingt auch die Verbrennung eines dünnen Eisendrahtes. Für diesen Versuch wählen wir uns ein weites Gefäß, einen kleinen Standzylinder oder ähnliches. Den Boden bedecken wir mit einer Sandschicht, damit durch herabfallende glühende Teilchen ein Springen des Gefäßes vermieden wird. Den Eisendraht wickeln wir über einen Glasstab oder einen dünnen Bleistift spiralförmig auf. Das eine Ende der Spirale befestigen wir an einem Stopfen, an das andere befestigen wir ein Stück mit Paraffin getränktes Holz oder ein 0,5 cm langes Stück einer Wunderkerze als Zünder. Der Draht verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu dunklem Eisen(II,III)-oxid, dem sogenannten Hammerschlag:

$$3\ Fe + 2\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4$$

Das Rosten des Eisens ist eine langsam verlaufende Oxydation bzw. ein stufenweise verlaufender komplizierter elektrochemischer Prozeß, auf den wir hier nicht näher eingehen können. Wir wollen aber in einem Versuch den Sauerstoffverbrauch beim Rosten verdeutlichen. Wir besorgen uns etwas Stahlwolle (feine Drehspäne) und drücken ein Büschel davon auf den Boden eines kleinen Standzylinders oder eines weiten Reagenzglases. Wir tauchen dann das Gefäß mit der Öffnung unter Wasser und befestigen es so, daß es nicht umfallen kann. Unter eine Seite des Gefäßrandes bringen wir ein Holzstückchen. Dadurch kann später das Wasser ungehindert im Gefäß aufsteigen. Das ist nach einigen Tagen auch der Fall,

3.2. Langsame Oxydation von Eisen in Luft



denn der beim Rosten der Stahlwolle verbrauchte Sauerstoff wird durch eingedrungenes Wasser ersetzt. Bei einiger Geduld (Wartezeit von einer Woche) und richtiger Messung (beim Ablesen muß der Wasserstand im Glas und außerhalb gleich hoch sein) können wir zeigen, daß $\frac{1}{5}$ der Luftmenge durch Wasser ersetzt wurde, d. h., daß die Luft etwa 20% Sauerstoff enthielt.

Nichtmetalle wie Holzkohle und Schwefel lassen sich ebenso gut in reinem Sauerstoff verbrennen. Dabei tritt eine starke Licht- und Hitzeentwicklung auf. Schließlich dient auch die bereits erwähnte Verbrennung von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Wir haben erkannt, daß der Sauerstoff ein recht interessantes Gas ist und wollen noch einmal wichtige Eigenschaften zusammentragen:

farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas,
brennt selbst nicht, fördert aber die Verbrennung,
Siedepunkt (KP) −182,97 °C, Schmelzpunkt (FP) −218, 78 °C,
in Wasser schlecht löslich:
1 l Wasser löst bei 0 °C 0,0491 l
bei 20 °C 0,0311 l
und bei 100 °C 0,0170 l $O_2$,
Litergewicht unter Nb (0 °C, 760 Torr): 1,42895 g · $l^{-1}$.

### 3.2.3. Atomarer Sauerstoff

Im Normalfall besteht Sauerstoff aus zweiatomigen Molekülen. Er hat dann die Formel $O_2$ und wird Disauerstoff genannt. Durch besondere äußere Einflüsse wie elektrische Entladungen oder die Einwirkung von radioaktiven Substanzen kann Disauerstoff in Monosauerstoff, auch atomarer Sauerstoff genannt, gespalten werden.

$$O_2 \xrightleftharpoons{\text{Energie}} 2\ O$$

Der UV-Anteil des Sonnenlichtes bewirkt beispielsweise eine solche Spaltung in höheren Schichten der Atmosphäre. Der Monosauerstoff verbindet sich als äußerst reaktionsfreudiges Gas sofort mit Disauerstoff zu Trisauerstoff, dem Ozon $O_3$, das sich dann in der Ozonosphäre anreichert.

$$O + O_2 \rightleftharpoons O_3$$

Ozon besitzt ein großes Absorptionsvermögen für kurzwelliges UV. Somit stellt die 20 bis 35 km über der Erde liegende Ozonosphäre eine Art Schutzschicht für uns dar, weil sie große Anteile der von der Sonne einfallenden UV-Strahlung verschluckt. Um so verwerflicher ist es, daß von imperialistischen Mächten Pläne erarbeitet wurden, die darauf hinzielen, diese Schutzschicht über bestimmten Gebieten der Erde abzubauen und damit alle dort vorhandenen Lebewesen erbarmungslos dieser intensiven UV-Strahlung auszusetzen.

Ozon ist eines der stärksten Oxydationsmittel. Die meisten Metalle werden von ihm rasch oxydiert. Organische Stoffe werden von ihm zerstört oder beginnen in reinem Ozon zu brennen. Darauf beruht auch seine Verwendung als Sauerstoffträger in der Raketentechnik.

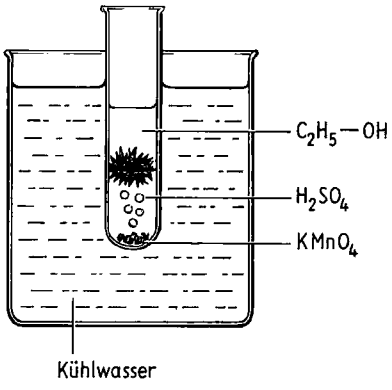
Geringe Ozonkonzentrationen sind für den Menschen unschädlich. Niedere Organismen werden durch Ozon getötet. Man verwendet es deshalb zur Desinfektion und Luftverbesserung. Für diese Zwecke wird es durch stille elektrische Entladungen im Siemensschen Ozonisator bei Spannungen von mehreren 1000 V erzeugt.

Wir wollen uns nun auf chemischem Wege Ozon herstellen und mit ihm experimentieren. Wenn es auch nur kleine Mengen sein werden, so tragen wir doch wegen der bestehenden Explosionsgefahr eine Schutzbrille.

Reagiert Kaliumpermanganat mit konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich zunächst Manganheptoxid ($Mn_2O_7$), das dann weiter zerfällt, wobei neben Disauerstoff auch Monosauerstoff und daraus Ozon entsteht. Der Gesamtvorgang läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\ MnO_2 + H_2O + O_3\uparrow.$$

Als Reaktionsgefäß verwenden wir eine kleine Porzellanschale. Wir gießen zunächst 1 bis 2 ml konzentrierte Schwefelsäure ein und stäuben darauf etwa 0,5 g feingepulvertes Kaliumpermanganat. Die Ozonbildung beginnt sofort. Wir überzeugen uns davon, indem wir zunächst über die Schale einen




3.3. Bildung von atomarem Sauerstoff aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure

Streifen Lackmuspapier halten. Das Ozon bleicht den Lackmusfarbstoff.

Anschließend halten wir einen Streifen angefeuchtetes Kaliumiodid-Stärkepapier über die Schale. – Wir stellen es uns selbst her, indem wir zunächst eine Stärkelösung bereiten (eine Spatelspitze Stärke mit wenig kaltem Wasser anrühren, dann mit etwa 30 ml heißem Wasser auffüllen und rühren), in der wir anschließend einige Kristalle (etwa 100 mg) Kaliumiodid auflösen. Mit dieser Lösung tränken wir ein Stück Filterpapier, das wir nach dem Trocknen in Streifen schneiden. – Das Ozon oxydiert die Iodidionen des Salzes Kaliumiodid zu elementarem Iod, das anschließend mit der Stärke die bekannte Iodstärkereaktion zeigt. Wir erkennen das an einer Blaufärbung des Papiers.

In einem weiteren Versuch wollen wir zeigen, wie leicht brennbare Substanzen im Ozon entflammen. Dazu umwickeln wir das eine Ende eines langen Glasstabes mit Watte, die wir mit Alkohol (Brennspiritus) oder Terpentinöl tränken. Wir tauchen die so behandelte Watte dann in das Schälchen mit dem Schwefelsäure-Kaliumpermanganat-Gemisch. Wir arbeiten sehr vorsichtig, denn die Substanzen können explosionsartig verbrennen.

Auf dem gleichen Prinzip beruht der folgende Versuch. In ein Reagenzglas (160/16) geben wir etwa 3 cm hoch konzentrierte Schwefelsäure. Darüber schichten wir vorsichtig mit einer Pipette ebensoviel Ethanol (Primasprit oder Brennspiritus). Die Flüssigkeiten dürfen sich dabei nicht vermischen. Anschließend stellen wir das Reagenzglas zur Kühlung in ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Wir lassen danach ein oder zwei möglichst große Kaliumpermanganatkristalle in das Reagenzglas fallen. Sie sinken sofort auf den Boden des Reagenzglases. Dort beginnt eine Gasentwicklung. Das dabei entstehende Ozon steigt auf. Beim Übertritt von der Schwefelsäurephase in die Ethanolphase entzündet es das Ethanol. Wir beobachten eine helle, blitzartige Lichterscheinung und ein knatterndes Geräusch. Sollte die Reaktion nicht einsetzen, nehmen wir das Reagenzglas für einige Zeit aus dem Kühlwasser und stellen es in ein ähnliches, aber leeres Becherglas. Die Öffnung des Reagenzglases halten wir dabei stets so, daß sie nicht auf unser Gesicht zeigt. Die blitzartigen Erscheinungen halten lange an. Kommt die Reaktion zum Stillstand, können wir noch einmal ein paar Kaliumpermanganatkristalle zugeben.

Nach Beendigung der Reaktion gießen wir den Inhalt des Glases vorsichtig in ein großes mit Wasser gefülltes Glas.

(Achtung! Beim Ausgießen kann sich das Ethanol entzünden!)

## 3.3. Leuna atmet Stickstoff

Hätte zur Jahrhundertwende der Geographieprofessor eines Berliner Gymnasiums einen seiner Schüler nach Leuna gefragt, so hätte er wohl kaum eine befriedigende Antwort erhalten. Leuna war damals ein Dorf mit kaum 300 Einwohnern im »Regierungsbezirk« Merseburg. Ein Geographiebuch des Jahres 1899 berichtet, daß sich dort »ergiebige Braunkohlenlager« befinden als »Grundlage einer großartigen Herstellung von Preßtorf, Erdwachs (Paraffin) und Erdöl (Solaröl)«.

Auf die gleiche Frage seines Lehrers antwortet heute ein Schüler ohne langes Überlegen, daß Leuna an der Bahnstrecke Merseburg-Großkorbetha liegt und daß sich dort der größte Chemiebetrieb der Republik befindet. Leuna ist in wenigen Jahren berühmt

geworden. Die Geschichte des Leunawerkes ist zugleich ein Stück deutscher Geschichte. Sie begann im ersten Weltkrieg und schien im zweiten Weltkrieg zu enden. 1908 wurde der Leiter des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Professor Dr. Haber, von dem späteren Leiter der Stickstoffabteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Carl Bosch, als Mitarbeiter gewonnen. Gemeinsam mit Dr. Mittasch und Ing. Lappe führten sie von 1909 bis 1912 in einem eigens dafür eingerichteten Hochdrucklabor mehr als 10 000 Versuchsreihen durch mit dem Ziel, den Stickstoff der Luft im Beisein von Katalysatoren mit Wasserstoff zu Ammoniak, dem Ausgangsstoff für viele Arten von Sprengstoffen und künstlichem Dünger, zu vereinigen. Es entstand das »Haber-Bosch-Verfahren«.

Bosch wählte den Standort für die Einrichtung einer Großanlage zu dieser Ammoniaksynthese aus. Am 28. Mai 1916 begann der Bau des »Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.«. An der Westfront tobte die Schlacht in unverminderter Stärke. Elf Monate nach dem ersten Spatenstich, am 27. April 1917, rollten die ersten Kesselwagen mit Ammoniak aus dem Betrieb. Die deutsche Heeresleitung atmete auf, wußte sie doch, daß aus Ammoniak Sprengstoffe entstehen können, neue Rohstoffe für den mörderischen Krieg.

Durch Massenstreiks führten die Leunaarbeiter einen entschiedenen Kampf gegen den Krieg.

Als die Reaktion im März des Jahres 1921 mit Polizeiterror die revolutionären Aktionen zu unterdrücken suchte, griffen die Arbeiter zur Waffe.

Das Werk bei Leuna wuchs unaufhörlich weiter. Ammoniak blieb nicht sein einziges Produkt. Zwei Jahre später begann die Ammoniumsulfatproduktion, 1923 kam die Methanolsynthese hinzu, seit 1927 wird in Leuna Benzin gewonnen.

1945 schien das Riesenwerk für immer tot zu sein. 10 000 Bomben, bei 23 Angriffen geworfen, hatten es zu 80% zerstört. Dank sowjetischer Hilfe entstand es neu, zunächst als Betrieb der Sowjetischen Staatlichen Aktiengesellschaft für Mineraldünger. 1954 wurde es in Volkseigentum überführt, und seine Leistung ist seitdem durch Rationalisierung und durch den Bau neuer Werkteile ständig gesteigert worden.

Der 1. Februar 1966 hatte für Leuna eine besondere Bedeutung. Die ersten Anlagen der ersten Ausbaustufe von Leuna II begannen zu produzieren. Der Anlagenkomplex, den wir Leuna II nennen, ist inzwischen fertiggestellt. Etwa 2000 Bauschaffende errichteten auf einem 200 ha großen Gelände neue Produktionsanlagen für 2100 Werktätige. Drei Hauptprodukte entstehen in dem neuen Betrieb, nämlich Ethen, Hochdruckpolyethylen und Caprolactam. Über 800 Mill. Mark stellte unser Staat dafür bereit. Zwei Benzinspaltanlagen entstanden, zwei Gastrennanlagen, eine Hochdruckpolyethylenanlage, eine Phenolsyntheseanlage, eine Caprolactamanlage und eine Reihe von Nebenanlagen wie ein Kraftwerk und riesige bis zu 30 000 $m^3$ fassende Tanks. Der Werkteil Leuna II arbeitet mit hoher Produktivität. Jeder Arbeiter schafft sechsmal soviel an Wert wie sein Kollege im Werkteil I.

Reichlich 12% der Chemieproduktion unserer Republik kommen aus dem Leunawerk. In über 30 Länder wird exportiert, unter anderem auch nach Übersee. 400 Erzeugnisse stehen auf der Produktionsliste. Die wichtigsten sind Caprolactam, Polyethylen, Ammoniak und Ammonsulfat, Vergaser- und Dieselkraftstoffe, Rohstoffe für die Lack- und Farbenproduktion, Leime, Katalysatoren, Lösungsmittel und Rohstoffe für die Arzneimittelindustrie.

Wissenschaftler und Arbeiter von Leuna haben sich für die Zukunft große Aufgaben gestellt. Dazu gehören die Umstellung und Verbesserung weiterer Anlagen. Auch dem Umweltschutz gilt ihre besondere Aufmerksamkeit. Durch eine noch engere Verbindung von Wissenschaft und Produktion wird der wissenschaftlich-technische Fortschritt beschleunigt, und neue Verfahren werden in die Produktion eingebracht. Dabei gilt es auch, die zahlreichen Kooperationsbeziehungen zu Partnern in der UdSSR, der ČSSR und den anderen sozialistischen Ländern zu nutzen.

### 3.3.1. Versuche mit Ammoniak und Salpetersäure

Die großtechnische Herstellung von Ammoniak ist eine direkte Synthese aus den Elementen:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3;\ Q = -92{,}6\ kJ\ (-22{,}1\ kcal)$$

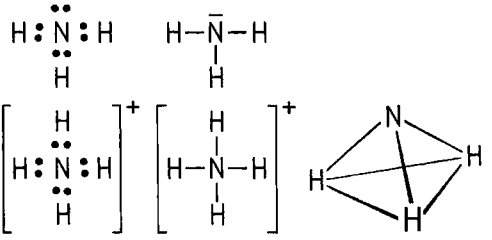
Der deutsche Chemiker Haber entwickelte die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens, während Bosch die technischen Probleme löste. Deshalb sprechen wir allgemein auch vom Haber-Bosch-Verfahren. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß Mittasch durch langjährige, intensive Versuchstätigkeit den für die Synthese geeigneten Katalysator fand, den ersten Mischkatalysator, der überhaupt in der Welt entwickelt wurde. Er enthält Eisen als katalytisch wirksame Substanz und verschiedene Metalloxide ($K_2O$, MgO, CaO, $Al_2O_3$) als Verstärker (Promotoren).

Die Ausgangsstoffe Stickstoff und Wasserstoff stehen in Luft und Wasser in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung. Wichtig ist es, daß der Wasserstoff besonders kostensparend hergestellt wird. Früher geschah dies durch Kohlevergasung und die Aufarbeitung des dabei anfallenden Gasgemisches. Heute wird Wasserstoff besonders effektiv durch Erdgasniederdruckspaltung gewonnen. Der Stickstoff entstammt einer in der Sowjetunion entwickelten Luftzerlegungsanlage.

### 3.3.2. Der Ammoniakspringbrunnen

Ehe wir uns mit dem Ammoniak näher beschäftigen, wollen wir uns mit seinen wichtigsten Eigenschaften vertraut machen, vor allem auch deshalb, damit wir den Arbeitsschutz besser beachten und verstehen lernen.

Ammoniak ist ein farbloses Gas, hat einen stechenden Geruch und löst ein Tränen der Augen aus. Es ist giftig. Ammoniak-Luft-Gemische mit einem Gehalt von 2,5 g · $m^{-3}$ wirken absolut tödlich. Auch seine Lösung in Wasser ist gefährlich, denn sie wirkt hautätzend, ruft ein starkes Brennen, Rötung und Blasenbildung hervor. (Geschädigte Hautstellen behandeln wir nach dem Abspülen mit Vaseline oder Öl. Nach dem Einatmen von



3.4. oben: Elektronen- und Valenzstrichschreibweise des Ammoniakmoleküls
unten: Elektronen- und Valenzstrichschreibweise des Ammoniumions und räumliche Strukturformel des Ammoniakmoleküls

Ammoniak sind die Betroffenen an die frische Luft zu bringen. Wir lassen sie ein Gemisch von Wasserdampf und Essigsäuredämpfen inhalieren.)

Ammoniak weisen wir nach, indem wir ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier oder einen Streifen Unitestpapier in das Gas halten. Es färbt sich innerhalb weniger Sekunden blau. Die Reaktion beruht darauf, daß das Ammoniakmolekül ein einsames freies Elektronenpaar besitzt, an das sich aus dem Wasser stammende Wasserstoffionen ($H^+$), sogenannte Protonen, anlagern können (Reaktion mit Protonenübergang). Das Ammoniakmolekül wird zum Ammoniumion ($NH_4^+$). In dem vorher neutralen Wasser herrscht nun ein Überschuß an Hydroxidionen, die die Farbänderung im Reagenzpapier bedingen:

$$NH_3 + H^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

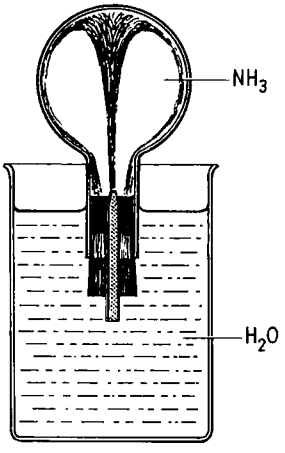
Daß dieser Nachweis so schnell erfolgt, verdanken wir der außerordentlich guten Löslichkeit von Ammoniak in Wasser. Davon wollen wir uns in einem weiteren Versuch überzeugen. Wir müssen uns dazu mehrere 100 ml Ammoniak herstellen. Am günstigsten ist es, das Gas aus einer Lösung auszutreiben, weil die Löslichkeit von Gasen mit steigender Temperatur abnimmt. Konzentrierte Ammoniaklösung bietet der Handel unter dem Namen Salmiakgeist an. Sie ist 25%ig.

Als Gasentwickler verwenden wir ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, an den wir ein winklig gebogenes Glasrohr durch eine Schlauchverbindung so ansetzen, daß die Öffnung des Rohres nach oben zeigt. Ammoniak ist leichter als Luft, sein Litergewicht be-

trägt 0,7714 g · $l^{-1}$ unter Normalbedingungen. (Zur Einschätzung, ob ein Gas leichter oder schwerer als Luft ist, brauchen wir nur die Luft als einheitlichen Stoff anzunehmen, ihr die molare Masse von rund 29 g · $mol^{-1}$ zuzuordnen und damit die molaren Massen der Gase zu vergleichen.) Wir können das Ammoniak auffangen, indem wir es von unten her in ein Gefäß einleiten. Für unseren Versuch benutzen wir zum Auffangen einen völlig intakten Rundkolben oder das starkwandige Unterteil einer Gaswaschflasche. (Auch eine Kondensmilchflasche oder Sahneflasche wäre geeignet, doch sollten wir uns davon leiten lassen, möglichst keine Gefäße für chemische Experimente zu benutzen, in denen ansonsten Lebens- oder Genußmittel aufbewahrt werden. Es sei denn, wir verwenden sie ausschließlich in unserem kleinen Labor und kennzeichnen sie entsprechend. Für Chemikalien dürfen wir sie aber niemals verwenden!) Stehkolben oder Erlenmeyerkolben scheiden aus, warum, wird uns nach Versuchsende klar.

Ist das Gefäß mit Ammoniak gefüllt – wir merken das, wenn in seiner Umgebung Ammoniakgeruch auftritt –, so verschließen wir es mit einem einfach durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrung wir ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr so eingeschoben haben, daß die Spitze in das Gefäß zeigt. Dann stellen wir uns ein großes Becherglas bereit, das wir vorher schon mit Wasser gefüllt haben,

3.5. Löslichkeitsnachweis von Ammoniak




dem wir eventuell einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zusetzen. Durch wiederholtes Eintauchen des Kolbens in das Wasser versuchen wir, einige Tropfen Wasser durch das Glasrohr in das Kolbeninnere zu bringen. Gelingt uns das, so werden wir verblüfft sein, mit welcher Heftigkeit das restliche Wasser nachströmt und den Kolben fast vollständig füllt.

In dem ersten Wassertropfen hat sich so viel Ammoniakgas gelöst, daß im Kolben ein Unterdruck entsteht. Der äußere Luftdruck drückt dann das Wasser springbrunnenartig nach. Gefäße, die nicht druckfest sind, können durch die dabei auftretenden Druckkräfte durch Implosion zerstört werden. Es ist noch nachzutragen, daß 1 l Wasser bei 20 °C 702 l $NH_3$ lösen kann.

### 3.3.3. Wir gewinnen Salpetersäure

Im Jahre 1901, als die Ammoniaksynthese noch in den »Kinderschuhen« steckte, meldete der deutsche Physikochemiker Ostwald ein Patent zur Verbrennung von Ammoniak an einem Platinkatalysator an. Bereits zwei Jahre später gab es für dieses Verfahren die erste Anlage.

Das Verfahren der katalytischen Ammoniakverbrennung, das man nun Ostwaldverfahren nannte, wurde besonders weiterentwickelt, als durch die Haber-Bosch-Synthese ausreichend Ammoniak zur Verfügung stand. Dabei galt es auch, neue Katalysatoren zu suchen, denn Platin gehört zu den seltenen Metallen. Es behielt zwar seinen ersten Platz unter den Katalysatoren, doch auch ein Gemisch aus Eisenoxid und Bismutoxid erwies sich als recht gut wirksam.

In den Verbrennungsöfen ist das Platin als Netz vorhanden. Es wird aus 0,06 mm feinen Drähten so gewebt, daß reichlich 1000 Maschen auf 1 $cm^2$ kommen. Um die Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Netzes zu erhöhen, wurde dem Platin 5% Rhodium zulegiert.

An dem heißen Netz reagiert das Ammoniak bei 700 bis 800 °C nach folgender Gleichung:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightleftarrows 4\ NO + 6\ H_2O;$$
$$Q = -905\ kJ\ (-216\ kcal)$$

Durch eine Reihe der verschiedensten Re-

aktionen bildet sich in den nachgeschalteten Reaktionsgefäßen aus dem farblosen Stickstoffmonoxid (NO) schließlich Salpetersäure. Die Vorgänge in den Absorptionsanlagen lassen sich vereinfacht durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$4\ NO + 2\ O_2 \rightleftarrows 4\ NO_2$ und

$4\ NO_2 + 2\ H_2O + O_2 \rightleftarrows 4\ HNO_3$

Wir wollen versuchen, das Ostwaldverfahren in unserem Labor nachzuahmen. Dabei müssen wir zwei Probleme lösen: Wir benötigen einen gleichmäßigen Strom von trockenem Ammoniak und brauchen ferner einen Katalysator. Letzteren stellen wir uns her, indem wir eine Eisen(III)-chloridlösung tropfenweise mit Ammoniumhydroxid versetzen. Dabei fällt ein brauner Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid aus. Wir filtrieren ihn ab, waschen ihn auf dem Filter mit kaltem Wasser, verrühren die noch feuchte Masse mit Asbest – möglichst fasrige Abfälle aus Bügeleisen-Untersetzern, Reste von Asbestschnur usw. – und glühen das Ganze kräftig durch. Dabei scheidet sich Eisen(III)-oxid auf dem Asbest ab.

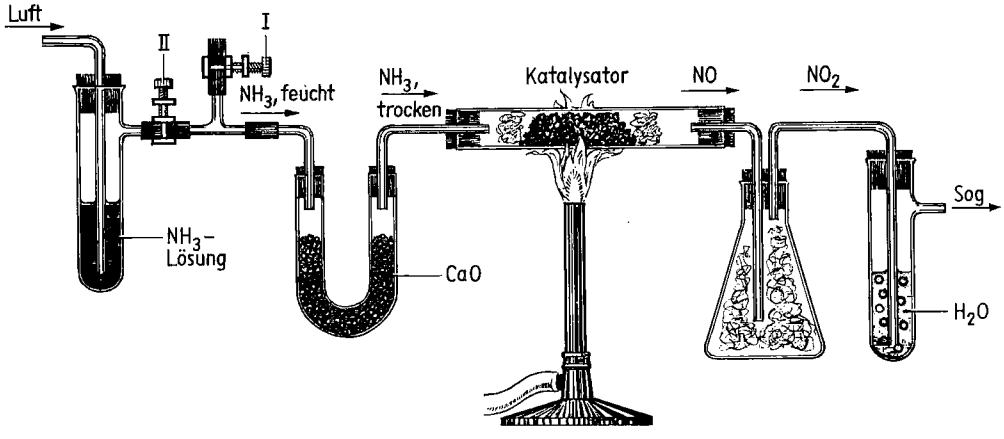
Den Ammoniakstrom erhalten wir, indem wir durch eine möglichst konzentrierte Ammoniaklösung entweder einen Luftstrom saugen oder blasen. Zum Saugen verwenden wir eine Wasserstrahlpumpe, zum Drücken ein Gummigebläse. Die Wirkungsweise beim Saugen erkennen wir aus der Abbildung 3.6.

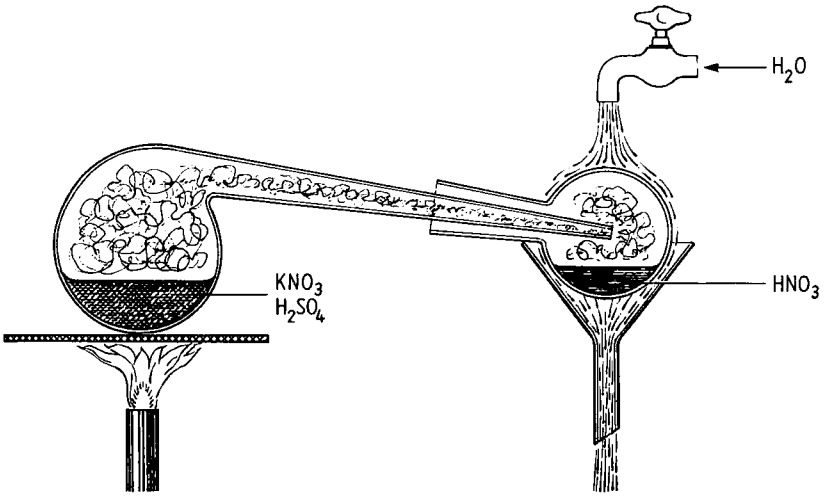
In dem ersten Reagenzglas mit seitlichem Ansatz befindet sich die Ammoniaklösung. In dem nachgeschalteten U-Rohr (dazwischen sehen wir ein T-Stück mit zwei Schraubquetschhähnen) wird das Ammoniak getrocknet. Als Trockenmittel dient uns entweder stückiger Branntkalk oder Natriumhydroxid in Plätzchenform. Daran ist ein schwerschmelzbares Glasrohr von wenigstens 20 cm Länge angeschlossen, in dem sich, begrenzt von zwei Glaswollebauschen, der Katalysator befindet. Es folgt ein Erlenmeyerkolben. In ihm soll sich das farblose Stickstoffmonoxid zu braunem Stickstoffdioxid umsetzen, das schließlich in dem letzten Reagenzglas zusammen mit Wasser die gewünschte Salpetersäure bildet.

Wir verfahren so, daß wir zunächst Luft durch die Anlage saugen. Dabei wird der mit I bezeichnete Quetschhahn geöffnet. Quetschhahn II bleibt geschlossen. Wir erhitzen den Katalysator kräftig. Dann öffnen wir Quetschhahn II und schließen Quetschhahn I. Wir lassen die Anlage mindestens fünf Minuten lang arbeiten. Dabei regeln wir am Quetschhahn I die Luftzufuhr so, daß ausreichend $NO_2$ entsteht, was wir ja an der braunen Farbe erkennen. Die Salpetersäure, die wir gewinnen, ist zwar sehr verdünnt und enthält auch salpetrige Säure ($HNO_2$), doch können wir die saure Reaktion mittels Lackmuspapier und die Nitrationen, wie in Tab. 10 beschrieben, nachweisen.

Salpetersäure ist eine farblose, stark ätzende Flüssigkeit. Verdünnte Salpetersäure hat eine Konzentration von weniger als 25 M % $HNO_3$. Sie reagiert ähnlich den anderen Mineralsäuren und löst unedle Metalle

3.6. Apparatur zur Verbrennung von Ammoniak






3.7. Herstellung von Salpetersäure aus Salpeter

(Mg, Zn, Fe) unter Wasserstoffentwicklung auf:

$$Zn + 2\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + 2\,NO_3^- + H_2.$$

Konzentrierte Salpetersäure kann einen $HNO_3$-Gehalt bis 69,2 M % haben. Ihre Dichte beträgt dann 1,41 g · $cm^{-3}$. Sie ist ein stark wirkendes Oxydationsmittel. Sie löst Metalle wie Kupfer, Quecksilber oder Silber, die von konzentrierter Salzsäure oder von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

$$4\,HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$$

Auf Eisen, Aluminium und Chromium bildet konzentrierte Salpetersäure dünne, aber dichte Oxidschichten, die das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff schützen. Die Metalle werden passiviert. Gold wird von konzentrierter Salpetersäure ebenfalls nicht angegriffen, deshalb kann man Gold mittels konzentrierter Salpetersäure – »Scheidewasser« – von Silber trennen. Eine Mischung von einem Raumteil konzentrierter Salpetersäure und drei Raumteilen konzentrierter Salzsäure, das »Königswasser«, löst jedoch Gold und auch Platin.

Wir können uns eine Salpetersäure hoher Konzentration herstellen, indem wir in einer Retorte 56 g trockenen, feinpulvrigen Kalisalpeter $KNO_3$ mit 32 ml konzentrierter Schwefelsäure mischen und die entstehende Salpetersäure in eine gut gekühlte Vorlage überdestillieren. Sollte unsere Retorte einen Tubus haben, so verschließen wir ihn mit einem Stopfen (Kork), der mit Aluminiumfolie umwickelt ist. Den Hals der Retorte schieben wir möglichst weit in die Vorlage. Die Vorlage kühlen wir in einem Glas mit Eiswasser oder mit fließendem Leitungswasser. Zu diesem Zweck setzen wir die Vorlage in einen Trichter, befestigen dann darüber den Kühlwasserschlauch und leiten das Kühlwasser vom Trichter mittels Schlauch in den Ausguß oder in einen Eimer. Das Auftreten giftiger brauner Dämpfe – $NO_2$ – zeigt uns das Ende des Versuches an.

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

Die Salpetersäure wurde früher ausschließlich nach diesem Verfahren hergestellt. Das in Chile in großen Mengen vorkommende Natriumnitrat $NaNO_3$, der Natronsalpeter, Chilesalpeter, bildete den Ausgangsstoff.

## 3.4. Kohlendioxid – ein Hilfsstoff der Kältetechnik

Wer nach anstrengender Arbeit oder langer Wanderung auf staubiger Straße zur Selterswasser- oder Limonadenflasche greift, wird die erfrischende Wirkung dieser Getränke schätzen. Freunde von Mixgetränken benutzen den »Heimsprudler«, der Kenner lobt den steifen Schaum des Bieres, lustig perlt der Sekt im Glas bei festlicher Gesellschaft. Win-

zige Gasbläschen treiben den Brot- und Kuchenteig auf und sorgen dafür, daß die Brötchen schön locker werden. In jedem Fall wirkt hier ein Gas, das Kohlendioxid. Tausende Kubikmeter dieser Verbindung strömen auch täglich aus den Schornsteinen der Häuser und Fabriken. Im Kreislauf der Natur spielt es eine entscheidende Rolle, viele chemische Prozesse bauen auf ihm auf, und in fester Form stellt es ein außerordentlich häufig gebrauchtes Kältemittel dar, das Trockeneis.

Wir wollen uns zunächst durch einige Versuche mit den wichtigsten Eigenschaften des Kohlendioxids vertraut machen. Kohlendioxid ist das Anhydrid der Kohlensäure.

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Aus dem Chemieunterricht wissen wir, daß viele Säuren durch Reaktion von Nichtmetalloxiden mit Wasser entstehen. Anhydride sind chemische Verbindungen, die aus anderen Verbindungen durch Wasserabspaltung entstehen oder umgekehrt durch Wasseraufnahme wieder in die Ausgangsverbindungen übergehen. Die Verbindungen der Anhydride mit Wasser werden auch Hydrate genannt. Die Kohlensäure ist ein wenig beständiges Hydrat des Kohlendioxids. Sie ist in reinem Zustand nicht existenzfähig. Das durch die obige Gleichung dargestellte Gleichgewicht ist also stark nach der Seite der Ausgangsstoffe verschoben.

Kohlensäure dissoziiert in zwei Stufen:

1. $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ und
2. $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

Addieren wir beide Gleichungen, so erhalten wir:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows 2\,H^+ + CO_3^{2-}$$

Das in der ersten Stufe entstehende Anion heißt Hydrogencarbonation, das der zweiten Stufe Carbonation. Demzufolge bildet die Kohlensäure auch zwei Reihen von Salzen, die Hydrogencarbonate und die Carbonate. Wichtige Vertreter sind:

Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ (Natron)
Ammoniumhydrogencarbonat $NH_4HCO_3$
Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$
sowie
Natriumcarbonat $Na_2CO_3$ (Soda)
Kaliumcarbonat $K_2CO_3$ (Pottasche)
Calciumcarbonat $CaCO_3$ (Kalkstein, Marmor, Kreide)

### 3.4.1. Wir stellen Kohlendioxid her

Während Kohlendioxid im technischen Verfahren durch das sogenannte Kalkbrennen gewonnen wird

$$\underset{\text{(Kalkstein)}}{CaCO_3} \xrightarrow{\text{etwa } 1000\,^\circ C} \underset{\text{(Branntkalk)}}{CaO} + CO_2\uparrow,$$

stellen wir es im Labor am billigsten her, indem wir Marmorstückchen in einem Gasentwickler mit 20%iger Salzsäure übergießen. Dabei verdrängt die schwerer flüchtige Chlorwasserstoffsäure die leichter flüchtige Kohlensäure aus ihrem Salz, dem Calciumcarbonat:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Selbstverständlich sind auch andere Carbonate und andere Säuren geeignet. Selbst die verhältnismäßig schwachen Säuren Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure können wir verwenden. Das dem Gasentwickler entströmende Kohlendioxid fangen wir entweder pneumatisch oder durch Luftverdrängung auf. Wir kennen diese Art des Gasauffangens von unseren Versuchen mit Ammoniak. Wir beachten aber diesmal, daß Kohlendioxid schwerer ist als Luft ($M = 44\ g \cdot mol^{-1}$, Litergewicht unter Nb $1{,}977\ g \cdot l^{-1}$). Wir leiten es in aufrecht stehende Gefäße von oben ein. Das Gaseinleitungsrohr soll dabei bis zum Boden des Gefäßes reichen. Da ein brennender Span in einer Kohlendioxidatmosphäre erlischt, können wir auf diese Weise den jeweiligen Füllstand unseres Gefäßes prüfen.

### 3.4.2. Versuche mit Kohlendioxid

Kohlendioxid ergibt mit Kalkwasser einen Niederschlag von Caliumcarbonat, der sich bei weiterem Einleiten des Gases zu löslichem Calciumhydrogencarbonat umsetzt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow \underset{\text{(unlöslich)}}{CaCO_3} + H_2O$$

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{(löslich)}}{Ca(HCO_3)_2}$$

Kalkwasser stellen wir uns her, indem wir einen Löffel gebrannten oder gelöschten Kalk (Augen schützen!) in einem Becherglas mit Wasser übergießen und die klare Lösung durch Filtration von dem Ungelösten trennen

oder ein Stückchen Calciumcarbid in ein Becherglas voll Wasser werfen und nach Aufhören der Gasentwicklung filtrieren. Geringe Mengen von Kohlensäuresalzen weisen wir nach, indem wir in einem Halbmikroreagenzglas einige Stäubchen eines Carbonats mit zwei Tropfen Salzsäure zur Reaktion bringen, das entstandene Kohlendioxid mit einer Pipette (nicht mit dem Mund, der Atem enthält $CO_2$!) über der Flüssigkeit ansaugen und in einem zweiten Reagenzglas in Kalkwasser drücken.

Wie wir bereits feststellten, ist Kohlendioxid 1,5mal schwerer als Luft. Wir können es deshalb ähnlich wie Wasser umgießen. Wir füllen ein Becherglas mit Kohlendioxid und gießen das unsichtbare Gas vorsichtig, damit nichts »danebenläuft«, in ein zweites Becherglas um. Dort weisen wir sein Vorhandensein mit der Spanprobe nach. Der durch den erlöschenden Span gebildete Rauch schwebt auf dem $CO_2$. Das Umgießen des Kohlendioxids kann sichtbar gemacht werden, wenn wir in das erste mit $CO_2$ gefüllte Becherglas zwei Tropfen konzentrierte Salzsäure und zwei Tropfen konzentriertes Ammoniumhydroxid geben und durch vorsichtiges Rühren mit einem Glasstab den gebildeten Ammoniumchloridrauch (Salmiakrauch) unter das Kohlendioxid mischen.

Besonderen Spaß bereitet auch das »Ausgießen« einer Kerze mit Kohlendioxid.

Wir füllen ein weites Gefäß (Schüssel) zur Hälfte mit Kohlendioxid und lassen aus nicht zu großer Höhe Seifenblasen auf das Gas fallen. Nach einigen vergeblichen Versuchen wird es uns schließlich gelingen, eine Seifenblase zu erhalten, die auf dem Gas schwebt. Die Lösung für die Seifenblasen stellen wir uns aus Schmierseife her, die wir in kaltem destilliertem Wasser lösen. Nach einigen Stunden geben wir dann zu der Seifenlösung einige Tropfen Propantriol (Glycerol, Glycerin).

Wir füllen ein Reagenzglas mit Kohlendioxid, gießen 1 bis 2 ml Natron- oder Kalilauge hinein, verschließen das Glas sofort mit dem angefeuchteten Daumen und schütteln. (Vorsicht! Keine Lauge verspritzen! Nach dem Versuch sofort Hände reinigen!) Es bleibt frei am Daumen schweben. Öffnen wir das Glas unter Wasser mit der Öffnung nach unten, dringt Wasser in das Glas ein und füllt es zum großen Teil.

Kohlendioxid reagiert mit dem Natrium- oder Kaliumhydroxid unter Bildung von Carbonaten. Dadurch entsteht im Reagenzglas ein Unterdruck. Der äußere Luftdruck preßt das Glas fest gegen den Daumen.

$$2\ KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Diese Reaktion wendet man an, wenn es gilt, aus einem Gasgemisch das Kohlendioxid zu entfernen. Man leitet das Gemisch durch mehrere Waschflaschen, die mit der Lauge beschickt sind.

Wir besorgen uns eine gefüllte Kohlendioxidpatrone, wie sie für die Herstellung von Selterswasser in den bekannten Siphons oder »Heimsprudlern« angeboten wird. Die Patrone setzen wir mit der Verschlußseite (Aluminiumplättchen) auf die Spitze einer Stiefelzwecke, bringen das Ganze in ein dünnes Baumwolltuch (Taschentuch) und schlagen mit einem Hammer kräftig auf den Boden der Patrone. Unter heftigem Zischen entweicht das Kohlendioxid, weiße Dämpfe dringen durch die Poren des Tuches, im Tuch selbst bleibt ein weißer Rückstand, der Kohlensäureschnee.

Kohlendioxid läßt sich unterhalb von $-31{,}3\ °C$ (kritische Temperatur) durch Anwendung von Druck verflüssigen. In der Patrone befand sich flüssiges $CO_2$. Wird bei dem Schlag das Verschlußplättchen durchstoßen, so strömt das $CO_2$ aus und verdampft sehr schnell. Durch die Verdampfung und die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit kühlt sich das Gas sehr stark ab, und ein Teil kondensiert.

Kohlensäureschnee dürfen wir nicht zwischen den Fingern zusammendrücken (Erfrierung der Haut!). Außerdem achten wir darauf, daß nichts in die Augen kommt. Beim Arbeiten keine Ringe tragen! In Blöcke gepreßter Kohlensäureschnee wird als »Trockeneis« verkauft und vor allem zur Kühlung von Nahrungsmitteln verwendet. Trockeneis besitzt eine doppelt so große Kälteleistung wie Wassereis und hat außerdem den Vorteil, daß es rückstandslos verdampft.

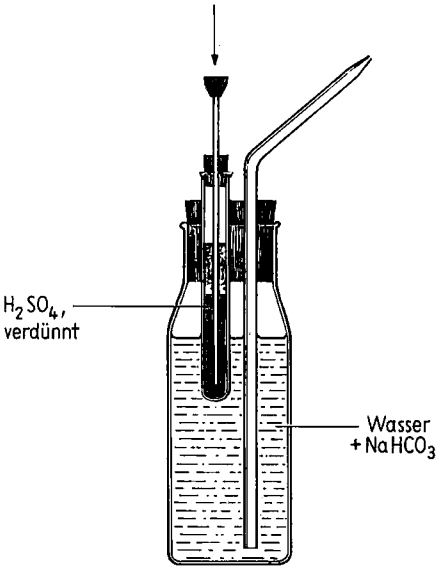
### 3.4.3. Kohlendioxid hilft Flammen besiegen

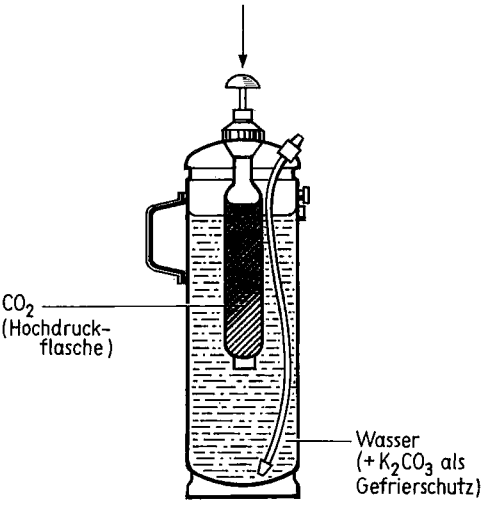
In der Feuerlöschtechnik spielt Kohlendioxid eine entscheidende Rolle. Brände können bekanntlich gelöscht werden, indem man dem Feuer die Nahrung entzieht, die Luft absperrt, die Brandstelle unter die Entzündungstemperatur abkühlt oder flammenerstickende Gase bzw. Dämpfe einsetzt.

Wasser ist wegen seiner großen Verdampfungswärme ein hervorragendes Löschmittel. Wenig erfreulich sind jedoch die beim Löschen auftretenden Wasserschäden. Der Naß-Handfeuerlöscher enthält Wasser als Löschmittel. Zusätze von Kaliumcarbonat machen ihn relativ frostsicher. Der Wasserlöscher XN 10 H, so ist seine genaue Bezeichnung, wird an der Brandstelle in Betrieb gesetzt, indem man mit der Hand einen kräftigen Schlag auf den Schlagknopf führt. Dabei wird im Innern des Löschers das Kohlendioxid aus einer Hochdruckflasche freigesetzt und drückt den Wasserstrahl durch Schlauch und Düse. Bei Löschern älterer Bauart wurde das Kohlendioxid erst durch eine Reaktion von verdünnter Schwefelsäure mit Natriumhydrogencarbonatlösung erzeugt.

Einen solchen Löscher können wir uns aus einer starkwandigen Flasche, zwei Stopfen,

3.8. Modell eines Wasserlöschers




3.9. Frostbeständiger Naß-Handfeuerlöscher

einem dünnwandigen Reagenzglas, einem Glasstab und einem zur Düse ausgezogenen Glasrohr entsprechend Abbildung 3.8. basteln.

In die große Flasche füllen wir zu $\frac{4}{5}$ Wasser, dem wir reichlich Natriumhydrogencarbonat zugesetzt haben, mehr als zur völligen Umsetzung benötigt wird. So vermeiden wir, daß ein Säureüberschuß im Löschwasser verbleibt und Schäden anrichtet. (Beispiel: Wenn wir in das Reagenzglas 10 ml Akkusäure mit einem Gehalt von 20% geben, benötigen wir theoretisch 20 g $NaHCO_3$ zur vollständigen Umsetzung. Wir verwenden aber die doppelte bis dreifache Menge.)

Mit dem Glasstab zerstoßen wir den Boden des Säurebehälters. Das bei der sofort einsetzenden Reaktion gebildete $CO_2$ (aus 50 g $NaHCO_3$ entstehen immerhin 13 l) treibt das Wasser mit kräftigem Strahl aus dem Gefäß.

$$2\ NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2\uparrow$$

Naßlöscher können wir verständlicherweise nicht bei Bränden von elektrischen Anlagen einsetzen. Auch für Öl- und Benzinbrände sind sie ungeeignet, weil die brennbaren Substanzen eine geringere Dichte als Wasser haben. Für solche Brände und auch für Gasbrände eignen sich mit Einschränkungen die Trockenlöscher, die erstmalig 1912 angewandt wurden. Unter der Bezeichnung Pulverlöscher PG 6 Hi und P 6 Hi sind sie uns

bekannt. Bei ihnen werden mehrere Kilogramm feinpulvriges Natriumhydrogencarbonat als Löschmittel durch Kohlendioxiddruck herausgeschleudert. Auch hier muß ein Schlagknopf betätigt werden. Im Unterschied zum Naßlöscher befindet sich aber am Schlauchende eine Löschpistole mit Druckhebel. Dadurch kann der Pulverstrahl beliebig unterbrochen werden. Die Löschwolke hat mehrfache Wirkung:

Durch die hohe Temperatur der Brandstelle zersetzt sich das Natriumhydrogencarbonat:

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Das Natriumcarbonat überkrustet die brennenden Stoffe, was einen weiteren Luftzutritt verhindert. Wasserdampf und Kohlendioxid »verdünnen« und verdrängen die Luft, und das Kohlendioxid hat ja letztlich auch eine flammenerstickende Wirkung. (Damit das Löschmittel im Löscher feinkörnig und trokken bleibt, erhält es verschiedene Zusätze, wie z. B. Magnesiumstearat.)

Das Modell eines Pulverlöschers können wir nicht bauen. Wir überzeugen uns aber von der Löschwirkung des Natriumhydrogencarbonats, indem wir einige Gramm davon in einer Porzellanschale (Ø 6 bis 8 cm) mit kräftiger Brennerflamme erhitzen. Mittels einer Tiegelzange werfen wir ein zusammengeknülltes brennendes Papierblatt in die Schale. Wir beobachten, daß das Papier sofort erlischt.

Unseren Exkurs durch die Technik des Feuerlöschens wollen wir mit einer kurzen Betrachtung des Schaumlöschers beschließen. Schäume haben eine geringe Dichte und schwimmen demzufolge auf leichten brennbaren Flüssigkeiten. Sie verhindern dadurch den Luftzutritt und das Verdampfen des brennbaren Materials. Von den zahlreichen Schaumarten soll uns nur der Kohlendioxidschaum interessieren. Das Natriumhydrogencarbonat ist wieder der Kohlendioxidträger. Es wird als Lösung in den Löscher gefüllt, versetzt mit schaumbildenden und schaumstabilisierenden Stoffen. Der Löscher enthält ein zweites Gefäß mit einer Aluminiumsulfatlösung. Natriumhydrogencarbonatlösung reagiert durch Hydrolyse basisch, Aluminiumsulfatlösung sauer. Nach Betätigung des Löschers fließen beide Lösungen zusammen, reagieren miteinander und bilden einen feinporigen Schaum:

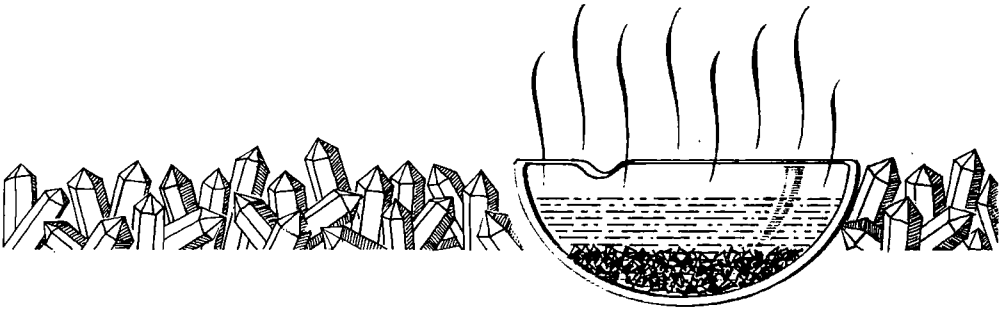
$$6\ NaHCO_3 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 3\ Na_2SO_4 + 2\ Al(OH)_3 + 6\ CO_2$$

Das Aluminiumhydroxid, das als eines der Nebenprodukte entsteht, wirkt wasserbindend und erhöht dadurch die Zähigkeit und Beständigkeit des Schaumes.

Wir wollen einen solchen chemischen Schaum erzeugen. In einem 200-ml-Becherglas lösen wir 3 g Natron in 30 ml Wasser und geben anschließend etwas Fewa (Pulver oder Flüssigkeit) bzw. Fit zu. Zu dieser Lösung gießen wir eine Lösung aus 20 ml Wasser und 2 g Aluminiumsulfat. Wir werden erstaunt sein über die Schaummenge, die aus dem Becherglas quillt und vorsorglich ein zweites Glas bereithalten.

Wir hatten schon bei früheren Versuchen Kohlensäureschnee aus der Patrone eines Heimsprudlers erzeugt. Im großen angewendet, ist er ein hervorragendes Löschmittel bei Bränden von elektrischen Anlagen, von Gasen und feuergefährlichen Flüssigkeiten. Das im Löscher komprimierte und demzufolge flüssige $CO_2$ tritt beim Öffnen des Ventilrades aus, strömt durch einen Schlauch in das sogenannte Schneerohr und entspannt sich dort. Dabei verdampft es zu 70%. Die auftretende große Verdunstungskälte bringt die restlichen 30% $CO_2$ zum Erstarren. Der Kohlensäureschnee hat eine Temperatur von $-79\ °C$. Er kühlt die brennbaren Materialien unter ihre Entzündungstemperatur und verdampft dabei. Es entsteht Kohlendioxid, das flammenerstickend wirkt.

# 4. Salze = Base + Säure



## 4.1. Alkalichloride – Rohstoff für Base und Säure

Die Araber stellten durch Auslaugen von Pflanzenaschen Salze her, die sie »Kali« oder »Alkali« nannten (al kalja = aus Pflanzenaschen stammend). In Anlehnung daran bezeichnen wir noch heute die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium als Alkalimetalle, ihre Verbindungen mit Chlor als Alkalichloride. Diese Salze finden sich gelöst im Meerwasser und in z. T. mächtigen und abbauwürdigen Lagern in der Erde.

Die DDR verfügt über bedeutende Steinsalz- und Kalisalzlagerstätten. Salze sind wichtige Rohstoffe für unsere Chemieindustrie und für den Export. Salz war schon früher, zu allen Zeiten und bei vielen Völkern, ein wichtiger Handelsartikel.

In »Salzgärten« gewinnen es die Küstenbewohner der warmen Länder; bergmännisch wurde es dort abgebaut, wo es leicht zugänglich war. Seit vielen Jahrhunderten werden die Salzlösungen, die »Solen«, die man aus großer Tiefe hochpumpt, in »Salinen« zu Speisesalz verarbeitet. 1816 wurde das erste Steinsalzlager Deutschlands erbohrt. Vier Jahre dauerte die Bohrung, die von 1839 an im damaligen Zentrum des deutschen Salzbergbaues, in Staßfurt, niedergebracht wurde.

Im Raum der DDR werden Salze in vier großen Gebieten abgebaut: bei Magdeburg/Halberstadt (Schönebeck, Staßfurt, Aschersleben und Bernburg), am Südharz (Bischofferode, Bleicherode, Sondershausen, Pöthen, Volkenroda), im Werragebiet (VEB Kalikombinat Werra, Merkers, der größte Kaliproduzent Europas) und längs der Unstrut (Roßleben).

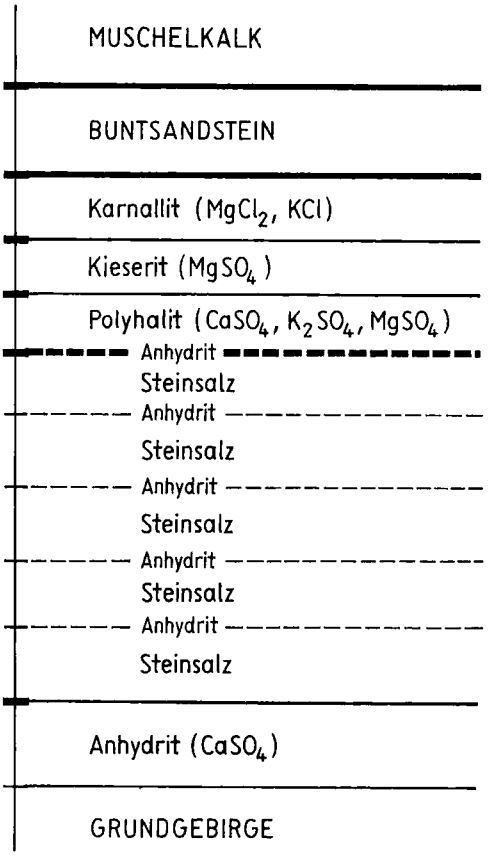
Stein- und Kalisalzlager sind durch Eindunstung von Meerwasser entstanden. Aus der Mächtigkeit der Lager – bei Staßfurt liegt das Salz 1170 Meter dick – folgern wir,

daß es sich nicht um eine einmalige Eindunstung eines Meeresbeckens gehandelt haben kann. Vermutlich sind die Becken, in denen vor rund 200 Mill. Jahren – in der Zechsteinepoche – die Abscheidung stattfand, nur durch eine seichte Barre vom Ozean getrennt gewesen und erhielten periodisch neuen Zufluß. Beim allmählichen Verdunsten des Wassers unter dem Einfluß des in Mitteleuropa herrschenden trockenen tropischen Klimas stieg die Salzkonzentration beträchtlich. Schließlich schieden sich die Salze entsprechend ihrer Löslichkeit ab. Kalk und Anhydrit zuerst, später das Steinsalz. Die leichtlöslichen Magnesium- und Kaliverbindungen kristallisierten erst verhältnismäßig spät aus. Feine Tonschichten wurden darübergeweht und schützten das Salz vor erneuter Auflösung. Weitere Überflutungen folgten, und schließlich trugen Senkungen, Spaltungen und Hebungen dazu bei, den Lagerstätten die heutige Form und Lage zu geben.

Wir wollen nun die eben geschilderten Vorgänge im kleinen wiederholen. Wir stellen uns zunächst 25 ml gesättigte Gipslösung her und geben 1 g Natriumchlorid und $\frac{1}{2}$ g Kaliumchlorid dazu. Nach der Zugabe von 1 Tropfen verdünnter Salzsäure (20%ig) fügen wir so lange Eisen(III)-chloridlösung zu, bis die Lösung eine schwachgelbe Farbe zeigt.

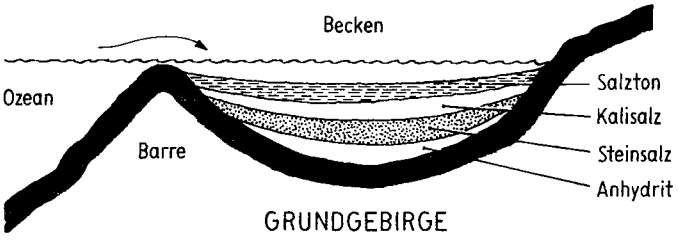
Auf einem Uhrglas dampfen wir ein paar Tropfen dieser Lösung vorsichtig zur Trockne ein. Wir stellen das Uhrglas dabei auf ein Asbestdrahtnetz und erhitzen vorsichtig mit einer kleinen Bunsen- oder Spiritusflamme.

Betrachten wir unser Uhrglas durch eine Lupe, so erkennen wir, daß sich zuerst, also nach dem Rande des Glases zu, das Calciumsulfat abgeschieden hat, dann folgen Natriumchloridringe, und in der Mitte des Glases erkennen wir darüber hinaus eventuell Kaliumchloridkristalle als farblose, durchsichtige Würfel.




4.2. Schichtung der Salzlager bei Staßfurt

4.1. Entstehung von Salzlagern nach der Barren-Theorie



## 4.2. Lauge und Säure aus Bitterfeld

Kochsalz, oder exakter Natriumchlorid, stellt eine Verbindung dar aus dem reaktionsfreudigen und vorsichtig zu handhabenden Alkalimetall Natrium und dem äußerst giftigen Gas Chlor. Wie wir andererseits wissen, ist beim Kauf von Kochsalz kein Giftschein vorzulegen. In der Verbindung Natriumchlorid sind die Eigenschaften der Ausgangsstoffe nicht mehr vorhanden, neue Eigenschaften haben sich ergeben. Wie viele einfachen Salze besteht auch Natriumchlorid aus einem Metall und einem Säurerest. Beide liegen bereits in Ionenform in dem festen Salz vor. Im Natriumchloridkristall besteht eine Ionenbeziehung, d. h. eine elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen. Wir sprechen deshalb von Ionenkristallen und bezeichnen die räumliche Anordnung im Ionenkristall als Ionengitter. Im Gitter hat jedes Ion einen festen Platz, um den es mehr oder weniger stark schwingt, oszilliert. Entscheidend für die Amplitude, die Schwingungsweite, ist unter anderem die Temperatur. Erhöhen wir sie mehr und mehr, erreichen wir schließlich den Punkt, an dem der Kristall schmilzt. Die Schmelze besteht aus frei beweglichen Ionen, sie leitet den elektrischen Strom.

Die Ordnung beim Natriumchloridgitter können wir auch zerstören, wenn wir den Kristall in Wasser legen. Er löst sich auf. Die zur Zerstörung des Gitters erforderliche Energie, Gitterzerstörungsenergie genannt, entstammt dem Lösungsmittel, hier also dem Wasser, das sich beim Lösevorgang abkühlt. Da es aber Salze gibt, die beim Auflösen eine Erwärmung der Lösung bringen, müssen noch andere Energien im Spiel sein. Wenn die Ionen aus dem Kristall abgelöst werden und in das Lösungsmittel übertreten, umgeben sie sich sofort mit einer Hülle von Lösungsmittelmolekülen, sie solvatisieren. Ist das Lösungsmittel Wasser, so spricht man von einer Hydrathülle, die Ionen sind hydratisiert. Die Dissoziation von Natriumchlorid

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

müßte richtiger so formuliert werden:

$$NaCl + (x + y)\, H_2O \rightleftarrows Na^+(H_2O)_x + Cl^-(H_2O)_y$$

Wir sind deshalb etwas ausführlicher auf diese Vorgänge eingegangen, weil wir anschließend die elektrochemische Verarbeitung von Natriumchloridlösungen besprechen wollen. Wir müssen aber vorerst noch einige Besonderheiten des Wassermoleküls in Erinnerung bringen. Wir hatten bereits erfahren, daß im Wassermolekül eine Atombindung mit teilweisem (partiellem) Ionencharakter besteht. Von den Molekülen des Lösungsmittels Wasser ist stets ein bestimmter, allerdings geringer Teil dissoziiert:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Wasser ist demnach eine Flüssigkeit, die neben Molekülen auch Wasserstoffionen ($H^+$) und Hydroxidionen ($OH^-$) enthält. Der besondere Molekülbau und die Elektronenanordnung im Wassermolekül machen es möglich, daß sich Wasserstoffionen mit Wassermolekülen zu Hydroniumionen ($H_3O^+$) vereinigen:

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

Diese sind, wie übrigens auch die Hydroxidionen, ebenfalls von Wasserhüllen umgeben.

Wir halten fest: Neben Molekülen befinden sich in einer wäßrigen Natriumchloridlösung 4 Ionenarten: $Na^+$, $Cl^-$, $H_3O^+$ und $OH^-$. Wird nun eine solche Lösung durch Eintauchen von Elektroden und Anlegen einer genügend großen Gleichspannung einer Elektrolyse unterworfen, so entladen sich an der Katode die Hydroniumionen und an der Anode die Chloridionen.

Katodenreaktion:

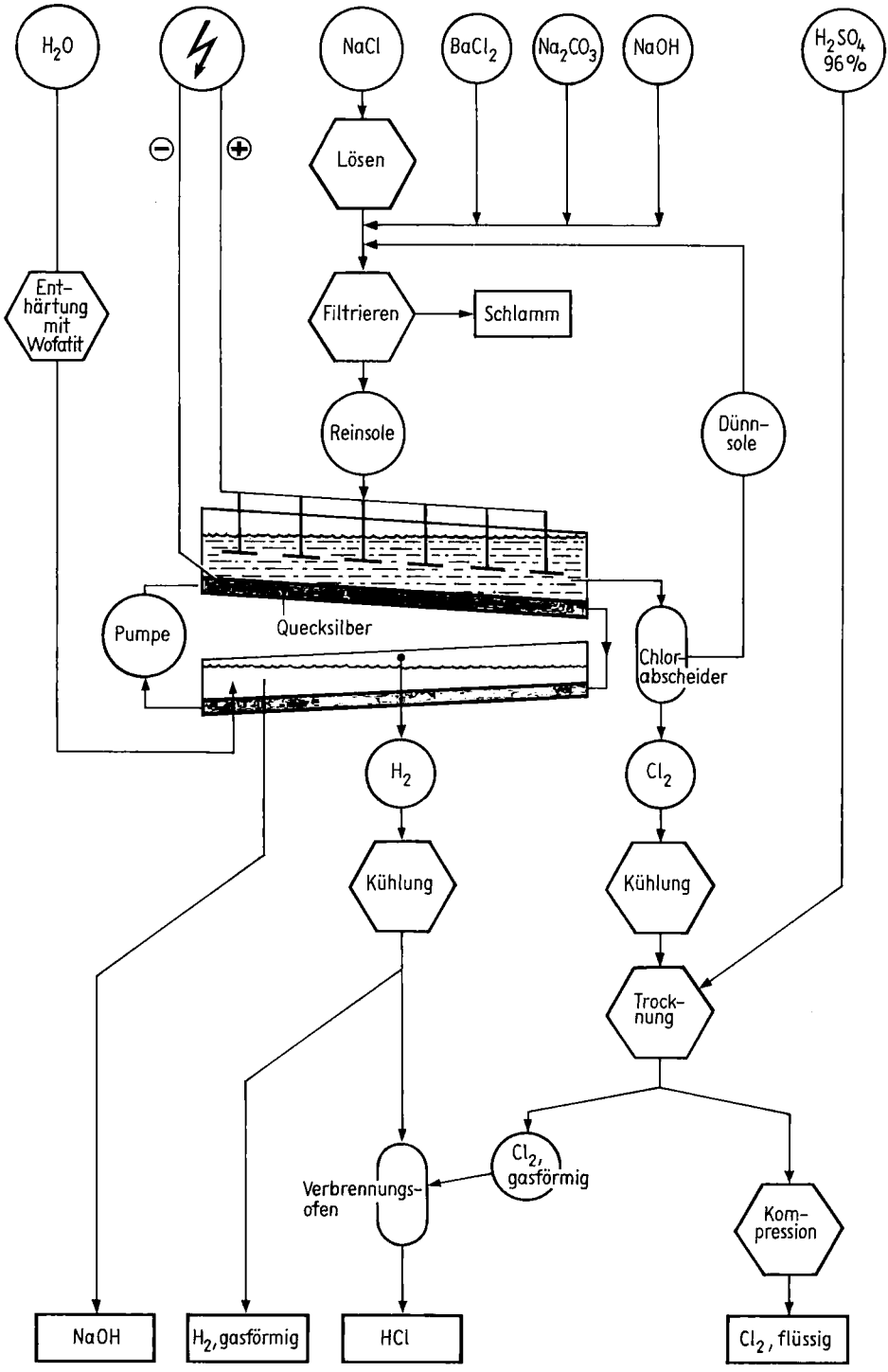
$$2\, H_3O^+ + 2\, e^- \rightarrow 2\, H_2O + H_2$$

Anodenreaktion:

$$2\, Cl^- \rightarrow 2\, e^- + Cl_2$$

So verbleiben in der Lösung Natriumionen und Hydroxidionen. Beim Eindampfen der Lösung vereinigen sie sich zu festem Natriumhydroxid, dem Ätznatron NaOH. Diese Darstellung erscheint sicherlich recht einfach, doch muß hierzu bemerkt werden, daß die in einer Elektrolysezelle ablaufenden Reaktionen weitaus komplizierter sind und auch teilweise noch der Aufklärung bedürfen.

Natronlauge ist ein wichtiger Ausgangsstoff der chemischen Industrie. Fast immer wird aber dort eine Lauge großer Reinheit benötigt. Wenn wir die Lauge elektrochemisch so herstellen, wie es geschildert wurde, ist diese Reinheit nicht gegeben, weil das an der




4.3. Schema der Gewinnung von Natronlauge nach dem Quecksilberverfahren

Anode entstehende Chlorgas durch die Lösung perlt, sich z. T. physikalisch löst und andererseits mit der Natronlauge reagiert. Natronlauge großer Reinheit läßt sich nur herstellen, wenn es gelingt, Katoden- und Anodenraum einer Elektrolysezelle so zu trennen, daß die elektrochemischen Vorgänge ungestört ablaufen, das Chlorgas aber nicht durch das Endprodukt Lauge aufsteigen kann. Dieser Forderung werden drei Verfahren gerecht. Sie heißen Glockenverfahren, Diaphragmaverfahren und Quecksilberverfahren. Wir wollen uns zunächst mit dem Quecksilberverfahren beschäftigen, denn es wird in unserer Republik am häufigsten angewendet, vor allem im VEB Chemiekombinat Bitterfeld und im VEB Chemiewerk Nünchritz.

Das Problem, die Lauge frei von Chlor zu halten, wurde auf elegante Art gelöst. Die Apparatur wurde so eingerichtet, daß die Bildung der Lauge nicht in der Elektrolysezelle, sondern in einem parallel zu ihr liegenden Zersetzergefäß erfolgt. Das geht aber nur durch den Einsatz des Metalls Quecksilber, weil es in der Lage ist, bereits bei Raumtemperatur mit anderen Metallen Legierungen zu bilden. Diese sogenannten Amalgame bleiben flüssig, wenn der Anteil des Legierungsmetalls nicht zu hoch ist. (Eine Legierung mit 1,7% Natrium ist bereits fest.) Fertigt man bei einer Natriumchloridelektrolyse die Katode aus Quecksilber, so werden an diesem Natriumionen entladen, nicht aber Wasserstoffionen. Das erscheint zunächst verwunderlich, denn aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle entnehmen wir, daß der Wasserstoff mit ±0,000 V ein wesentlich positiveres Standardpotential besitzt als das Natrium mit −2,715 V. Die in der Spannungsreihe der Metalle zusammengestellten Standardpotentiale verschiedener Systeme wurden durch Einsatz einer Platinelektrode gemessen. An anderen Metallelektroden hingegen hat Wasserstoff ein negatives Potential, die Wasserstoffüberspannung. Der Wert der Überspannung hängt unter anderem auch von der Beschaffenheit der Metalloberfläche ab. Er ist am größten bei glatten Oberflächen. Quecksilber hat stets eine ebene Oberfläche. Deshalb wurden an ihm auch die höchsten Wasserstoffüberspannungen von etwa −2 V gemessen. Auch beim Natrium ändert sich das Potential des Systems $Na/Na^+$, wenn Quecksilber zum Einsatz kommt. Es steigt auf −1,83 V an und wird damit positiver als das des Wasserstoffs.

Die Elektrolysezelle ist eine leicht geneigte Wanne. Durch sie fließt eine etwa 0,2 cm dicke Quecksilberschicht. Im Deckel der Wanne sind die Kohleelektroden befestigt. Die Fließgeschwindigkeit des Quecksilbers ist so einreguliert, daß es als etwa 0,2%iges Natriumamalgam aus der Elektrolysezelle fließt und sofort in den Zersetzer gelangt. Dort kommt es mit Wasser zusammen. Dabei bildet sich eine Natronlauge hoher Reinheit in Konzentrationen bis zu 50%.

$$2\ \text{Na-Amalgam} + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NaOH + 2\ Hg + H_2$$

Das Quecksilber wird in die Zelle zurückgepumpt. Den Wasserstoff speichert man zunächst in Gasometern. Er wird z. T. mit dem an den Graphitanoden entstandenen Chlor zu Chlorwasserstoff verbrannt.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

Im sogenannten Absorber wird Chlorwasserstoff in Wasser gelöst und ergibt eine hochkonzentrierte Salzsäure.

Der größte Teil des Chlors wird in verflüssigtem Zustand verkauft. Das Chemiekombinat Bitterfeld ist selbst ein großer Chlorverbraucher, es stellt zahlreiche anorganische und organische Chlorverbindungen her. Dazu gehören Tetrachlormethan, Insektizide, Unkrautbekämpfungsmittel, Bleichlauge, Chlorkalk, Plaste wie PVC und andere praktisch genutzte Stoffe.

Das sind nur wenige der 2800 absatzfähigen Produkte, die in den rund 70 Betrieben des Kombinats erzeugt werden.

Große Mengen des chemisch reinen Wasserstoffs werden zur Härtung von Fetten und Ölen, zum Schneiden und Schweißen und als hochwertiges Heizgas eingesetzt. In der berühmten Edelsteinfabrik des VEB Chemiekombinat Bitterfeld werden synthetische Edelsteine nach dem Verneuilverfahren im Knallgasgebläse hergestellt. In kleinen Schamotteöfen entstehen bei Temperaturen von 2000 °C aus reiner Tonerde und den entsprechenden Zusätzen Edelsteine aus der Gruppe der Korunde oder der Spinelle. Sie finden nicht nur als Schmucksteine Verwendung,

sondern auch als Lagersteine für Präzisionsinstrumente oder, wie die Saphire, als Tonabnehmersteine. Die jahrzehntelangen Erfahrungen der Kristallzüchtung nutzend, gelang es, im CKB Rubinstäbe zu züchten, die in den vom VEB Carl Zeiss Jena entwickelten Geräten als Laserresonatoren Verwendung finden können.

400 bis 600 kg Chlor, 10 bis 16 kg Wasserstoff und 450 bis 750 kg Natronlauge (umgerechnet auf 100%ige) kann eine Zelle je Tag erzeugen bei einem Stromverbrauch von etwa 3 kWh je kg 100%iges NaOH. Die Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Quecksilberverfahren ist seit 1935 bekannt. Sie ist ein typisches Beispiel für die vielseitige Ausnutzung unterschiedlicher Formen von Energie und Rohstoff in der modernen chemischen Industrie.

In den Anfängen des Verfahrens war Chlor ein unerwünschtes Nebenprodukt. Mit dem Wachstum der Kunstseiden- und Plastindustrie bestimmte sein Bedarf die Entwicklung der Elektrolyse. Schon heute stellt uns die Deckung des Chlorbedarfs vor große Probleme. Während man noch vor einigen Jahren Natronlauge durch »Kaustifizierung« der Soda gewann, geht man in manchen Ländern schon den umgekehrten Weg und stellt Soda aus Ätznatron her.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\ NaOH + CaCO_3$$

Die Natronlaugefabrik im Chemiekombinat Bitterfeld wurde 1950 wiederaufgebaut und in den folgenden Jahren erweitert. Die 1966 im VEB CKB in Betrieb genommenen Quecksilberzellen leisten bei einer Belastbarkeit von 50 000 bis 100 000 A doppelt soviel wie oben angegeben wurde.

## 4.3. Das Chemiekombinat auf dem Labortisch

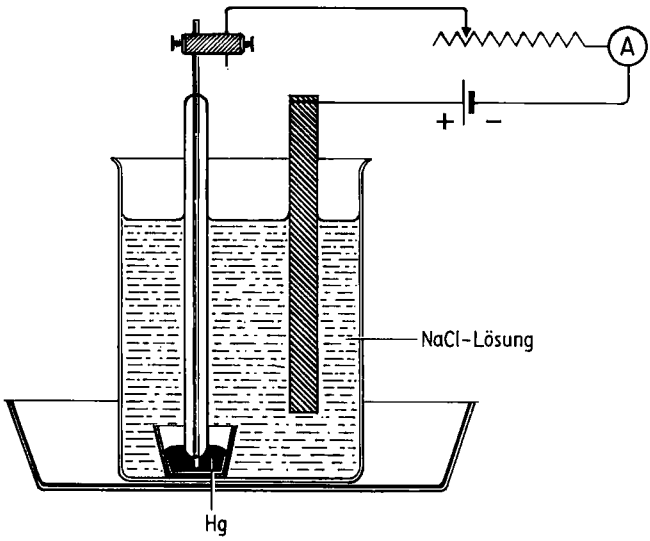
Die im vorangegangenen Abschnitt geschilderten technischen Prozesse sollen nun im kleinen, auf dem Labortisch, nachgestaltet werden. Eine getreue Nachahmung des Quecksilberverfahrens ist im Labor mit einfachen Mitteln nicht durchführbar. Für Mitglieder von Arbeitsgemeinschaften, denen unter Aufsicht eines Fachlehrers das Arbeiten mit Quecksilber möglich ist, soll ein einfach durchzuführender Versuch beschrieben werden. Doch vorerst müssen wir uns zu Fragen des Arbeitsschutzes beim Umgang mit Quecksilber äußern.

Quecksilber verdampft schon bei Zimmertemperatur. Die Dämpfe sind ein gefährliches und heimtückisches Gift, da sie vom Körper leicht aufgenommen werden und dort Zahnfleischerkrankungen, Zahnausfall, Haarausfall, Entzündungen der Verdauungswege und andere unangenehme Erscheinungen hervorrufen.

Apparate, in denen mit Quecksilber gearbeitet wird, müssen stets in eine Schale – etwa eine Fotowanne – gestellt werden. Nur so kann verhindert werden, daß bei Bruch der Apparatur Quecksilber in die Ritzen von Tischen und Fußböden eindringt. Sollte das doch geschehen sein, so sind auch die kleinsten Kügelchen sorgfältig einzusammeln. Das geschieht zumeist mit Quecksilberzangen. Aus Fugen entfernt man eingedrungenes Quecksilber mit Zinnfolie oder Zinkblechstreifen, die vorher durch Schmirgeln gereinigt wurden.

### 4.3.1. Das Quecksilberverfahren

Da wir uns von vornherein an das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen gewöhnen wollen – denn das hilft Chemikalien und Zeit sparen und erzieht zur Genauigkeit –, besorgen wir uns einige entsprechend kleine Geräte, wie sie für Halbmikroarbeiten verwendet werden. In einen kleinen Porzellantiegel von 1,5 cm Höhe geben wir eine 5 mm hohe Schicht Quecksilber. Dann setzen wir ihn vorsichtig in ein 100 ml fassendes Becherglas. Es wird mit 70 ml konzentrierter Natriumchloridlösung gefüllt. Nun brauchen wir zwei Elektroden. Die Anode muß aus Kohlenstoff sein, da an ihr das reaktionsfreudige Chlor entsteht. Wir nehmen den Kohlestab einer Taschenlampenbatterie oder eine Bleistiftmine. Als Katode eignet sich eine Stricknadel, die wir so in ein Glasrohr einschmelzen, daß an der einen Seite nur ein etwa 1,5 bis 2 mm langes Stück herausschaut. Wir tauchen die Katode mit der kurzen




4.4. Versuch zum Quecksilberverfahren

Spitze in das Quecksilber ein. Dabei muß auch noch das Glasrohr vom Quecksilber benetzt werden. Das Becherglas stellen wir in eine flache Schale.

Nun können wir den Stromkreis schließen. Als Gleichstromquelle verwenden wir einen Akkumulator (6 bzw. 12 V) oder entnehmen den Strom einem Gleichrichter. Es ist vorteilhaft, durch einen Widerstand eine Stromstärke von etwa 1 A einzuregeln und die Elektrolyse 3 bis 5 Minuten lang durchzuführen. (Nebenbei sei bemerkt, daß Elektrolysen kleinen Stils auch recht gut mit Taschenlampenbatterien durchführbar sind.)

Wir beobachten, daß sich am Kohlestift feine Gasbläschen bilden. Wir identifizieren sie am Geruch und mit feuchtem Kaliumiodidstärkepapier (Blaufärbung, s. S. 68) als Chlor. An der Katode ist, wenn wir bei unserem Versuch reines Quecksilber verwendet haben, zunächst noch nichts Besonderes zu beobachten.

Wir unterbrechen nach der angegebenen Zeit den Stromfluß und heben mittels einer Pinzette oder einer Tiegelzange den Porzellantiegel aus dem Becherglas. Die über dem Quecksilber stehende Kochsalzlösung gießen wir vorsichtig ab. Verbleibende Tropfen saugen wir mit einem Filtrierpapierstreifen weg. Dann füllen wir den Tiegel nochmals zur Hälfte mit destilliertem Wasser, das wir gleichfalls sofort abgießen und absaugen. Wir haben damit am Quecksilber haftende Kochsalzspuren entfernt.

Anschließend gießen wir das Quecksilber in ein Reagenzglas oder in ein kleines Becherglas (Trichter nehmen!) und überschichten es mit 3 bis 5 ml destilliertem Wasser. Nach einiger Zeit beobachten wir an der Quecksilberoberfläche die Entwicklung von Gasbläschen. Wir wissen, daß sich jetzt das Natrium des Amalgams mit dem Wasser zu Natronlauge umsetzt. Wasserstoff wird frei.

Eine Probe der wäßrigen Flüssigkeit entnehmen wir mit einer Pipette und prüfen sie mit einem der bekannten Indikatoren Lackmus, Phenolphthalein oder Methylorange. Rotes Lackmuspapier wird durch Basen blau, die farblose alkoholische Phenolphthaleinlösung wird stark gerötet, während Methylorange eine gelbe Farbe annimmt.

Zu einer weiteren Probe der Natronlauge geben wir bis zur sauren Reaktion (Prüfung mit Lackmus) verdünnte Salpetersäure und fügen dann einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu. Kommt es nicht zu einer Ausfällung, so haben wir sorgfältig gearbeitet, die Natronlauge ist dann chlorfrei. Im anderen Fall bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid. Er löst sich bei tropfenweiser Zugabe von konzentriertem Ammoniumhydroxid unter Bildung von Diamminsilber(I)-chlorid auf.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$
(unlöslich)
$$AgCl + 2\ NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$
(löslich)

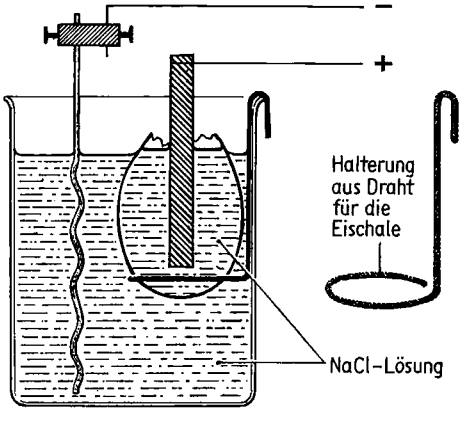
Nach Beendigung des Versuches werden alle Gefäße gut gespült. Das Quecksilber waschen wir mit Wasser noch einmal durch und geben es in eine gut verschließbare Flasche.

### 4.3.2. Das Hühnerei als Diaphragma

Diaphragmen sind poröse Scheidewände. Bei Elektrolysen eingesetzt, verhindern sie wohl eine Vermischung der Flüssigkeiten von Katoden- und Anodenraum, hemmen aber eine Ionenwanderung nicht. Asbestpapier, Asbestpappe, mit Bariumsulfat durchsetzte Asbestwolle oder poröse Tonzylinder werden industriell als Diaphragmen genutzt.

Für unsere Versuche verwenden wir als Diaphragma mit gutem Erfolg eine Eischale. Wir öffnen das Ei vorsichtig an einem spitzen Ende, schütteln den rohen Inhalt heraus und waschen es erst mit heißem Wasser aus, spülen dann mit verdünnter Salzsäure und waschen zuletzt mehrmals mit Wasser nach. Aus einem starken isolierten Draht biegen wir uns entsprechend der Zeichnung eine Halterung für die Eischale, in der wir sie in ein Becherglas einhängen. Wir füllen anschließend Schale und Glas mit konzentrierter Kochsalzlösung. Ein Kohlestab taucht als Anode in die Eischale ein. Ein schlangenlinienförmig gebogener Eisendraht dient uns als Katode. Wir elektrolysieren mit 6 bis 12 V Gleichspannung bei einer Stromstärke von 0,5 bis 1 A. Nach etwa 5 Minuten entnehmen wir aus dem Katodenraum die erste Probe und prüfen sie, wie im vorhergehenden Versuch angegeben wurde, auf alkalische Reaktion. Nach weiteren 5 Minuten brechen wir den Versuch ab. Wir entnehmen eine weitere Probe von etwa 20 ml und stellen sie in einem Gläschen beiseite. Zu dem verbleibenden Rest fügen wir einige Tropfen Phenolphthaleinlösung. Intensive Rotfärbung ist ein Zeichen für erfolgreichen Verlauf des Versuches. Tropfen wir Phenolphthaleinlösung in den Anodenraum, so bleibt die Rotfärbung aus. Wir entnehmen daraus, daß die Eischale eine gute Trennwirkung hatte. Zum Abschluß versetzen wir eine Probe aus dem Anodenraum mit einer Kaliumiodidstärkelösung oder tauchen eines unserer Kaliumiodidstärkepapiere ein. Das Ergebnis können wir uns vorher überlegen, wenn wir bedenken, daß an der Anode Chloridionen entladen wurden.

4.5. Vereinfachte Nachbildung des Diaphragmaverfahrens




Bei der technischen Elektrolyse, die in flachen Betonwannen mit Kohleanoden und Drahtnetzen als Katoden sowie mit den eingangs erwähnten Diaphragmen durchgeführt wird, liegen Spannungen von 3,3 bis 4,5 V an bei Stromstärken von 4000 bis 40 000 A. Das den Zellen entweichende Chlor zeichnet sich durch große Reinheit aus. Die gewonnene Lauge ist natriumchloridhaltig und erreicht nur Konzentrationen von 12 bis 16%. Sie wird in Vakuumapparaten eingedampft. Dabei fällt das Natriumchlorid aus, das sich durch Filtration abtrennen läßt.

### 4.3.3. Grundlagen der Titration

Bei unserem letzten Versuch mit dem Hühnerei als Diaphragma hatten wir eine Probe Natronlauge zurückbehalten. Wir wollen sie nun auf ihren Gehalt an Natriumhydroxid untersuchen, also ihre Konzentration bestimmen. Die quantitative Analyse ist ein umfassendes Arbeitsgebiet, zu dem nicht nur chemische, sondern auch elektrochemische, optische, chromatographische und spektroskopische Verfahren gehören. Bei den chemischen Verfahren können wir unterscheiden in

Gravimetrie (Gewichtsanalyse) und in Volumetrie (Maßanalyse). Bei der Volumetrie unterscheiden wir zwischen

- Oxydimetrie (Jodometrie, Permanganometrie u. a.)
- Fällungsanalyse (Argentometrie, Tüpfelanalyse u. a.)
- Neutralisationsanalyse (Acidimetrie, Alkalimetrie) und
- Komplexometrie

Unser Problem läßt sich recht gut durch die Neutralisationsanalyse lösen. Wir wollen die Konzentration einer Base bestimmen, wir betreiben Alkalimetrie. Würden wir, umgekehrt, eine Säure messen, hätten wir es mit Acidimetrie (acidum = Säure) zu tun. Neutralisation ist die Reaktion zwischen den Wasserstoffionen einer Säure und den Hydroxidionen einer Base, wobei sich Wasser bildet:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Diese Gleichung liegt auch unserem Analysenverfahren zugrunde. Wir gehen dabei von einem Stoff aus, dessen Zusammensetzung und dessen Volumen wir kennen, von der Base, und setzen ihm so lange eine Säure bekannter Konzentration zu, bis ein Indikator Neutralität anzeigt. Wir können es auch anders ausdrücken: Wir titrieren die Base mit einer Säure. Nach dem französischen Wort »le titre«, der Gehalt, heißt das Verfahren Titration, was soviel wie Gehaltsbestimmung bedeutet.

Die zu untersuchende Lösung heißt Analysenlösung. Wir geben den ihr zugehörigen Größen bei Berechnungen den Index 1. Mit dem Index 2 bezeichnen wir alle Größen, die zur Lösung bekannten Gehaltes, zur Maßlösung, gehören. Nun gilt, daß bei diesen Neutralisationsvorgängen stets gleiche Äquivalentmengen miteinander reagieren. Die Äquivalentmenge ($n_Ä$) ist eine in die Chemie eingeführte Größe, die wir erhalten, wenn wir das Produkt aus der Stoffmenge (n) und der wirksamen Wertigkeit (z) einer Substanz bilden. Die wirksame Wertigkeit ergibt sich aus der Anzahl Mol an atomarem Wasserstoff (H), die 1 mol der reagierenden Substanz entspricht, z. B. HCl z = 1, $H_2SO_4$ z = 2, NaOH z = 1, $Ca(OH)_2$ z = 2.

Wir können also festhalten:

$$n_Ä = n \cdot z.$$

Da die wirksame Wertigkeit eine dimensionslose Größe ist, ergibt sich für die Äquivalentmenge die Einheit Mol. Die auf das Volumen der Lösung bezogene Äquivalentmenge nennen wir Äquivalentmengenkonzentration oder Normalität ($c_n$). Eine Lösung nennen wir 1 normal (1 N), wenn sie eine Äquivalentmenge von 1 mol je Liter enthält.

$$c_n = \frac{n_Ä}{v} \qquad c_n = \frac{n \cdot z}{v}$$

In je einem Liter der aufgeführten Lösungen sind demnach folgende Massen an Substanz enthalten:

1 N Chlorwasserstoffsäure: 36,5 g HCl
1 N Schwefelsäure: 49,0 g $H_2SO_4$
1 N Natriumhydroxidlösung: 40,0 g NaOH
und
1 N Calciumhydroxidlösung: 37,0 g $Ca(OH)_2$

Vielfach sind die in der Praxis verwendeten Lösungen nicht genau 1 normal. Bei den Berechnungen muß deshalb ein Korrekturfaktor (F) eingeführt werden. Er läßt sich unter Verwendung einer genau 1 normalen Lösung experimentell ermitteln. Liegt sein Wert unter 1, so ist die Lösung stärker als die angegebene Normalität, hat er einen Wert über 1, so ist sie schwächer. Die vom VEB Feinchemie Sebnitz hergestellten Normallösungen haben den Faktor 1,000. Die Herstellung von Normallösungen ist nicht einfach. So ist es z. B. notwendig, daß man über formelreine Substanzen verfügt und sehr genau wägen kann. Der Handel bietet nicht nur Lösungen der Konzentration 1 N an. Oft finden wir 0,1 N Lösungen oder 0,5 N Lösungen.

Bei der Berechnung gehen wir davon aus, daß sich stets gleiche Äquivalentmengen umsetzen:

$$n_{Ä_1} = n_{Ä_2}, \text{ bzw.}$$
$$c_{n_1} \cdot v_1 = c_{n_2} \cdot v_2.$$

Die Normalität der Analysenlösung berechnen wir nach:

$$c_{n_1} = \frac{c_{n_2} \cdot v_2}{v_1}.$$

Die in ihr enthaltene Masse an untersuchtem Stoff ergibt sich aus

$$m_1 = \frac{v_2 \cdot c_{n_2} \cdot M_1}{z_1}.$$

Darin sind:

$v_2$ = Volumen an Maßlösung, das zur Neutralisation benötigt wurde,

Tabelle 2
Überblick über wichtige Indikatoren

| Indikator | Umschlagsintervall (pH-Werte) | Farbumschlag | Indikatorlösung |
|---|---|---|---|
| Methylorange | 3,0 ... 4,4 | rot – gelborange | 0,1% in $H_2O$ |
| Methylrot | 4,4 ... 6,2 | rot – gelborange | 0,2% in 60%igem Ethanol |
| Lackmus | 5,0 ... 8,0 | rot – (viol.)-blau | 0,5% in 90%igem Ethanol |
| Bromthymolblau | 6,0 ... 7,6 | gelb – blau | 0,1% in $H_2O$ |
| Phenolphthalein | 8,2 ...10,1 | farblos – rot | 0,1% in 70%igem Ethanol |

$c_{n_2}$ = Normalität der Maßlösung,
$M_1$ = molare Masse der untersuchten Substanz,
$z_1$ = wirksame Wertigkeit der untersuchten Substanz.

Doch genug der Theorie! Nun gehen wir daran, die selbsthergestellte Natronlauge oder eine Probe, die wir in unserem Chemikalienbestand haben, zu untersuchen. Wir versetzen ein ganz bestimmtes Volumen der Lauge solange mit Chlorwasserstoffsäure bekannter Normalität, bis ein in geringer Menge zugesetzter Indikator gerade den Umschlag von basisch nach sauer anzeigt. Farbumschläge von Indikatoren liegen stets in einem pH-Bereich, der 2 bis 3 Werte der pH-Skale umfassen kann.

Ein Indikator ist für die Titration nur dann geeignet, wenn der Äquivalenzpunkt der Titration in seinem Umschlagbereich liegt. Bei der Titration von starken Basen mit starken Säuren, wie in unserem Fall, ist das wenig problematisch, denn am Äquivalenzpunkt springt der pH-Wert über einen Bereich von 4 bis 5 Einheiten. Selbst Methylorange und Phenolphthalein sind für solche Titrationen noch geeignet. (Wer aber Titrationen schwacher Basen bzw. Säuren durchführen will, muß sich in entsprechender Literatur über den Verlauf solcher Titrationskurven informieren und dann die Wahl des Indikators treffen.)

Für den Versuch stellen wir folgende Geräte bereit, die wir gut gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült haben: 1 Vollpipette à 5 ml, 3 Erlenmeyerkolben à 100 ml, 1 Bürette im Stativ sowie 1 Spritzflasche mit destilliertem Wasser, den Indikator und die Tropfpipette. Wir pipettieren mit der Vollpipette 3 Proben à 5 ml der zu untersuchenden Natronlauge in die 100 ml Erlenmeyerkolben, die möglichst weithalsig sein sollen. Zu jeder Probe fügen wir etwa 15 ml destilliertes Wasser und 3 bis 4 Tropfen eines Indikators. Wer öfters titriert, dem sei geraten, sich um den Indikator Bromthymolblau zu bemühen, dessen Farbumschlag von Blau nach Gelb sehr eindeutig ist. Methylorange zeigt Farbumschlag von Gelb nach Rot, Phenolphthalein von Rot nach Farblos.

Wir füllen jetzt unsere Bürette mit der Maßlösung (0,1 N HCl). Wir arbeiten vorschriftsmäßig, wenn wir sie zuerst mit 2 bis 3 ml der Maßlösung ausspülen, damit Wasserspuren entfernt werden. Nachdem die Spülsäure ausgelaufen ist, schließen wir den Hahn der Bürette, setzen einen kleinen Trichter auf und füllen, indem wir das Stativ mit der Bürette auf den Fußboden stellen, damit wir nicht über Kopf arbeiten, die Maßlösung ein. Wir stellen danach die Bürette auf den Labortisch, entfernen den Trichter und öffnen den Hahn, damit die Bohrung vollaufen kann. Nach einer halben Minute Wartezeit lesen wir den Anfangsstand (A) ab und notieren ihn.

Anschließend nehmen wir den Erlenmeyerkolben mit der Analysenlösung in eine Hand und halten ihn mit der Öffnung unter dem Hahn der Bürette in schwenkender Bewegung. Mit der anderen Hand bedienen wir den Hahn der Bürette so, daß die Maßlösung zur Analysenlösung tropft. Empfehlenswert ist es, ein Blatt weißes Papier unterzulegen, damit wir den Farbumschlag gut erkennen. Nach dem Eintreten der Farbänderung lesen

wir den Bürettenstand (E) ab, fügen eventuell noch 1 bis 2 Tropfen Maßlösung zu und beobachten, ob sich die Farbe noch weiter ändert. Ist dies der Fall, so korrigieren wir den Endstand (E). Wir wiederholen die Bestimmung mit den anderen beiden Proben und fertigen schließlich ein Protokoll an.

*Protokoll: Alkalimetrie*

Aufgabe: Der Gehalt einer Natriumhydroxidlösung ist durch Titration mit 0,1 N Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen. Die Normalität und die Masse an NaOH sind zu berechnen.

1. Chemikalien und Geräte:
Natriumhydroxidlösung unbekannter Konzentration, 0,1 N Chlorwasserstoffsäure, Thymolblaulösung als Indikator, destilliertes Wasser;

Vollpipette (5 ml), Bürette (50 ml), 3 Erlenmeyerkolben (100 ml), Tropfpipette, Trichter, Becherglas.

2. Meßergebnisse:

| Proben | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| E | 11,3 | 22,55 | 33,88 |
| A | 0,0 | 11,3 | 22,55 |
| V[ml] | 11,3 | 11,25 | 11,33 |

Das durchschnittliche Volumen beträgt demnach 11,29 ml.

3. Berechnung:

3.1. Masse ($m_1$) der Substanz je Probe

$$m_1 = \frac{v_2 \cdot c_{n_2} \cdot M_1}{z_1}$$

$v_2 = 11{,}29$ ml
$c_{n_2} = 0{,}1$ mol $\cdot$ l$^{-1}$
$M_1 = 40$ g $\cdot$ mol$^{-1}$
$z_1 = 1$

$$m_1 = \frac{11{,}29 \text{ ml} \cdot 0{,}1 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g}}{1 \quad\quad 1 \quad\quad \text{mol}}$$

$$m_1 = 45{,}16 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

3.2. Normalität ($c_{n_1}$) der untersuchten Lösung

$$c_{n_1} = \frac{v_2 \cdot c_{n_2}}{v_1}$$

$v_2 = 11{,}29$ ml
$c_{n_2} = 0{,}1$ mol $\cdot$ l$^{-1}$
$v_1 = 5$ ml

$$c_{n_1} = \frac{11{,}29 \text{ ml} \cdot 0{,}1 \text{ mol}}{5 \text{ ml} \cdot 1}$$

$$c_{n_1} = 0{,}226 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

4. Diskussion der Meßergebnisse
(subjektive und objektive Fehler)

5. Ort, Datum, Unterschrift des Experimentierenden
(evtl. Name der Mitarbeiter)

Früher wurden Konzentrationsbestimmungen durch zeit- und energieaufwendiges Eindampfen und anschließendes Wägen durchgeführt. Das zog sich oft über Stunden hin. Titrationen hingegen sind in relativ kurzer Zeit durchführbar. Dadurch, daß man die visuelle Endpunktserkennung mittels Farbindikatoren durch elektrochemische Verfahren ersetzt hat, wurde es möglich, die Volumetrie weitgehend zu automatisieren. Titrierautomaten sind in großen Betrieben keine Seltenheit mehr. Der Laborant übernimmt mehr und mehr Kontrollfunktionen. Es versteht sich von selbst, daß er die theoretischen Grundlagen des Verfahrens beherrschen muß. Einen bescheidenen Einblick in eines dieser wichtigen Analysenverfahren zu geben, war das Anliegen dieser Ausführungen. Wir brauchen bei den gegebenen Beispielen nicht stehenzubleiben, sondern können analog den Gehalt an Essigsäure im Speiseessig, die Konzentration von Kalkwasser oder den Milchsäuregehalt in saurer Milch bestimmen.

## 4.4. Rund um das Chlor

Bei der Elektrolyse der Natriumchloridlösung entstand Chlorgas. Wir identifizierten es durch den Geruch und mittels Kaliumiodidstärkepapier. Um Eigenschaften und Wirkungen dieses Gases ausführlich studieren zu können, müssen wir uns eine größere Menge herstellen, als sie uns bei der Elektrolyse zur Verfügung stand. Der für uns billigste Chlorlieferant ist die Chlorwasserstoffsäure.

### 4.4.1. Wir erzeugen Chlor

In der Chlorwasserstoffsäure ist das Chloratom durch Atombindung mit teilweisem Ionencharakter an das Wasserstoffatom gebunden. Um es in freier Form zu erhalten, muß der Wasserstoff angeregt werden, mit einem anderen Element eine Bindung einzugehen.

Das wird durch den Einsatz von Oxydationsmitteln möglich. Dazu gehören unter anderem Kaliumpermanganat $KMnO_4$, das Kaliumsalz der Übermangansäure $HMnO_4$, Mangan(IV)-oxid $MnO_2$, Braunstein, und Kaliumpyrochromat $K_2Cr_2O_7$, Kaliumdichromat genannt, das Kaliumsalz der Pyrochromsäure $H_2Cr_2O_7$.

Wir verwenden die beiden erstgenannten Oxydationsmittel, da sie ungiftig sind, während natürlich das mit ihrer Hilfe hergestellte Chlor zu den starken Giften zählt. Die durchzuführenden Reaktionen können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

bzw.

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Wie stets bei chemischen Experimenten machen wir uns vor Beginn mit den Fragen des Arbeitsschutzes vertraut. Chlor ist ein Lungengift. Bereits 2,5 mg · $l^{-1}$ Luft wirken sofort, 0,15 mg · $l^{-1}$ Luft nach längerem Einatmen tödlich. Deshalb wurde auch die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für Chlor in Betrieben der DDR auf 3 mg · $m^{-3}$ Luft, das sind 0,0003 mg · $l^{-1}$ Luft festgelegt. Chlor greift die Schleimhäute der Atemorgane an, ruft Ätzung und Entzündung hervor, löst krampfartigen Husten, Erstickungsgefühl, Atemnot und schließlich Lungenbluten aus.

Alle Versuche mit Chlor sollten deshalb im Freien (Balkon) ausgeführt werden, wenn kein Abzug zur Verfügung steht. Überschüssiges Chlor binden wir, indem wir die Gasableitungsrohre nach Versuchsende in konzentrierte Natron- oder Kalilauge tauchen, mit denen es nach folgender Gleichung reagiert:

$$2\,NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

Auch eine Natriumthiosulfatlösung $Na_2S_2O_3$, das Fixiersalz der Fotografie, eignet sich zum Binden von Chlorresten.

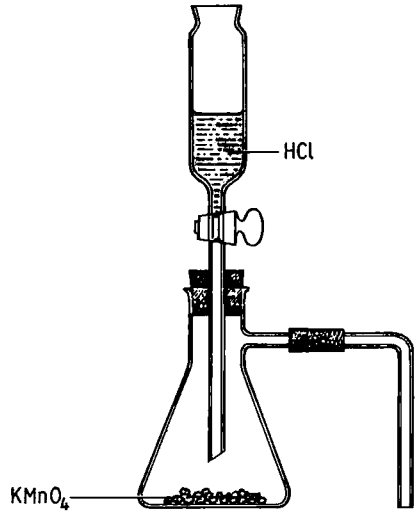
Sollte es doch vorkommen, daß wir durch ausströmendes Chlor zum Husten gereizt werden, so erhalten wir Linderung durch Riechen an einem Gemisch aus gleichen Teilen Ethanol (Primasprit) und Ammoniaklösung. Wir halten stets ein kleines Fläschchen mit dieser Mischung bereit. Auch das Inhalieren von Wasserdampf wirkt lindernd. Trotzdem sollte man notfalls den Arzt konsultieren, weil ernste Nachwirkungen oft erst später auftreten.

Diese gefährlichen Wirkungen nutzend, setzten imperialistische Kreise im ersten Weltkrieg Chlor als chemischen Kampfstoff ein. Die Granaten, in denen es als Flüssigkeit komprimiert vorlag, trugen zur Kennzeichnung ein grünes Kreuz. Alle Lungengifte waren so als »Grünkreuzkampfstoffe« gekennzeichnet. Eine andere Einsatzmethode bestand darin, das Gas aus Stahlflaschen abzublasen. Den größten Einsatz dieser Art starteten deutsche Truppen am 22. April 1915 vor Ypern, als sie auf einer Frontbreite von 6 km 180 t Chlorgas aus 5730 Gasflaschen abbliesen. Die französischen Truppen waren völlig überrascht und auf eine solche Aktion nicht vorbereitet. So starben in der giftigen grünen Gaswolke, die sich in der Abenddämmerung gegen die französischen Stellungen wälzte, 5000 französische Soldaten; 10 000 erlitten Vergiftungen mit z. T. bleibender Wirkung. Der geistige Vater dieses Angriffs war übrigens der deutsche Chemiker Fritz Haber. Chlor steht heute nicht mehr auf der Kampfstoffliste der Imperialisten. Gefährlichere Lungengifte sind an seine Stelle getreten.

Wir gehen nun dazu über, uns einen Chlorgasentwickler zu bauen. Wir verwenden entweder einen 250-ml-Erlenmeyerkolben, den wir mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschließen, oder ein großes Reagenzglas mit seitlichem Ansatz und einen nur einfach durchbohrten Stopfen.

In die Apparaturen geben wir einige Gramm Kaliumpermanganatkristalle, den Tropftrichter füllen wir zu $\frac{1}{3}$ mit konzentrierter Salzsäure. (Aus 3 g Kaliumpermanganat und 5 ml konzentrierter Salzsäure entwickelt sich – vollständige Umsetzung angenommen – etwa 1 l Chlorgas.) Lassen wir Salzsäure auf das Kaliumpermanganat tropfen, so bildet sich unter knisterndem Zerfall der Kristalle gelbgrünes Chlorgas. Es füllt den Kolben allmählich und entweicht schließlich durch das Winkelrohr.

Wer Chlor aus Salzsäure und Mangan(IV)-oxid herstellt, muß das Gemisch erwärmen. Durch Wegnahme des Brenners kann die Gasentwicklung beliebig oft unter-




4.6. Apparatur zur Erzeugung von Chlor

brochen werden. Nach Beendigung aller Chlorversuche müssen wir die Gefäße sorgfältig reinigen. Gummischläuche und -stopfen spülen wir zunächst mit verdünnter Natron- oder Kalilauge (5%ig) und danach mit viel Wasser. Sie werden sonst hart und brüchig.

### 4.4.2. Einfache Versuche mit Chlor

Wir füllen einige größere Reagenzgläser mit Chlor, indem wir es von oben durch ein zum Boden des Gefäßes führendes Rohr einleiten. Da Chlor 2½mal schwerer als Luft ist, verdrängt es diese allmählich aus dem Reagenzglas.

In eines der Gläser geben wir einige grüne Blätter und farbige Blüten, in ein anderes einige Streifen feuchtes blaues und rotes Lackmuspapier, einige farbige Stoffreste sowie ein angefeuchtetes Papierblatt, auf das wir mit Bleistift, Tinte und verschiedenen farbigen Kopierstiften geschrieben haben. Die Gläser verschließen wir mit Korkstopfen und lassen das Chlor einige Zeit einwirken.

Wir beobachten, daß die Pflanzenteile, das Lackmuspapier, die Schriftzüge — Bleistift ausgenommen — und vielleicht auch einige farbige Stoffreste gebleicht worden sind.

Die Bleichwirkung des Chlors beruht auf einer Reaktion mit dem Wasser der verwendeten Materialien:

$H_2O + Cl_2 \rightarrow HCl + HClO$

Die unterchlorige Säure (HClO), die neben der Salzsäure entsteht, zerfällt allmählich. Dabei wird der äußerst reaktionsfähige atomare Sauerstoff frei. Diesem ist letztlich die Bleichwirkung zuzuschreiben, die in unserem Versuch festzustellen war.

$HClO \rightarrow HCl + O$

Bleich- und Desinfektionsmittel auf Chlorbasis werden häufig in der Textilindustrie und bei der Wasserentkeimung angewendet. Auch Fette und Öle können durch Einwirkung von Chlor gebleicht werden.

In ein mit Chlorgas gefülltes Reagenzglas werfen wir Eisenpulver (¼ bis ½ g), das wir auf einem Eisenspatel oder Blechstreifen erhitzt haben. Das Eisenpulver reagiert unter Feuererscheinung mit dem Chlor. Es bildet sich braunes Eisen(III)-chlorid nach folgender Reaktionsgleichung:

$2\ Fe + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ FeCl_3$

Sollte der Versuch mißlingen, so liegt es daran, daß das Chlor feucht war. Wir können es trocknen, indem wir es durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure leiten.

Auch andere Metalle (Zink, Kupfer, Zinn usw.) reagieren mit Chlor unter Bildung der entsprechenden Chloride. Diese Reaktionen gaben den Anlaß zur Einführung des Namens »Halogene« — Salzbildner — für Chlor und seine Verwandten Fluor, Brom und Iod.

### 4.4.3. Wir erzeugen Chlorwasserstoff

Die bei unseren Versuchen am meisten verwendete Säure, die Salzsäure, ist eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser. Chlorwasserstoff kann auf verschiedene Arten hergestellt werden. In der Technik bevorzugt man die direkte Synthese aus den Elementen. In einem Quarzbrenner, der ähnlich dem Daniellschen Hahn aus einem zentralen Rohr und einem Außenmantel besteht, leitet man Wasserstoffgas durch das Mantelrohr, entzündet es und bläst dann Chlorgas durch das Innenrohr in die Flamme. Beide Gase treffen demzufolge erst in der Flamme aufeinander

und vereinigen sich sofort zu Chlorwasserstoffgas:

$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\ HCl;$

$Q = -183{,}38\ kJ \cdot mol^{-1}$

$(= -43{,}8\ kcal \cdot mol^{-1})$

Das heiße Chlorwasserstoffgas wird gekühlt und in einen Absorber geleitet, wo es sich in Wasser zu Salzsäure löst. Die direkte Synthese von Chlorwasserstoff birgt einige Gefahren in sich, weil eine Mischung aus trockenem Chlor und trockenem Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 das Chlorknallgas bildet, das explosionsartig reagiert. Energiezufuhr, dabei genügt schon eine Belichtung mit Sonnenlicht oder farbigem energiereichem Licht (blaues Licht, UV-Strahlung), spaltet Chlormoleküle in Atome ($Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$). Diese sind äußerst reaktionsfreudig und setzen sich mit Wasserstoffmolekülen um ($2\ Cl + 2\ H_2 \rightarrow 2\ HCl + 2\ H$). Der atomare Wasserstoff reagiert sofort mit weiteren Chlormolekülen ($2\ H + 2\ Cl_2 \rightarrow 2\ HCl + 2\ Cl$). Wir können uns denken, daß das dabei entstehende atomare Chlor sofort weiterreagiert, eine Kettenreaktion ist die Folge.

Der deutsche Apotheker und Chemiker Johann Rudolf Glauber hat schon im 17. Jahrhundert die Darstellung von Chlorwasserstoff beschrieben. Er erkannte, daß Natriumchlorid und konzentrierte Schwefelsäure lebhaft miteinander reagieren. Dabei bildet sich neben gasförmigem Chlorwasserstoff das Salz Natriumsulfat. Es kristallisiert als Dekahydrat $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ und wird allgemein nach seinem Entdecker als Glaubersalz bezeichnet. Wir bringen die summarische Gleichung für die in zwei Stufen ablaufende Reaktion:

$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$

Wir wenden diese Methode der Chlorwasserstoffdarstellung an. Dabei arbeiten wir unter Beachtung der gleichen Arbeitsschutzvorschriften wie bei der Chlordarstellung, denn Chlorwasserstoff wirkt ätzend, ruft Reizhusten und Bronchialkatarrh hervor. Der Gasentwickler besteht wieder aus Kolben und Tropftrichter. Wir vermeiden zu kleine Gefäße, weil das Reaktionsgemisch schäumt. Die Schwefelsäure lassen wir aus dem Tropftrichter zutropfen. Wer keinen Tropftrichter besitzt, gibt beide Substanzen in den Kolben und verschließt diesen rasch mit Stopfen und Gasableitungsrohr. (Zur Herstellung von 1 l HCl-Gas benötigen wir, vollständige Umsetzung vorausgesetzt, etwa 2,6 g NaCl und 2 ml 96%ige $H_2SO_4$.)

Das austretende Chlorwasserstoffgas bildet an der Luft Nebel, weil es sich mit dem in der Luft befindlichen Wasserdampf zu Salzsäuretröpfchen vereinigt. Die Ursache liegt in der guten Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Wasser begründet. Wir überprüfen das in einem Versuch, indem wir die gleiche Apparatur wie bei dem auf Seite 71 beschriebenen Ammoniakspringbrunnen verwenden. Diesmal leiten wir aber das Gas von oben in das Gefäß ein, denn Chlorwasserstoff ist schwerer als Luft. Auch bei diesem Versuch erleben wir ein springbrunnenartiges Eindringen des Wassers, obwohl die Löslichkeit nicht so gut ist wie die von Ammoniak. Sie beträgt bei Zimmertemperatur 450 l Chlorwasserstoff je Liter Wasser. Proben des in das Gefäß eingedrungenen Wassers untersuchen wir

1. mittels Lackmuspapier auf sauren Charakter und
2. durch Zugabe von Silbernitratlösung auf Chloridionen.

In seiner wäßrigen Lösung ist der Chlorwasserstoff dissoziiert. Die Lösung enthält einen Überschuß an Wasserstoffionen und reagiert demzufolge als Säure. Prüfen wir hingegen Chlorwasserstoffgas, das durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und dadurch gut getrocknet wurde, so bleibt die Rötung des blauen Lackmuspapieres aus. Trokkenes Chlorwasserstoffgas enthält keine Ionen wie seine wäßrige Lösung, die Salzsäure.

Konzentrierte Salzsäure des Handels ist maximal 36%ig (Dichte $\varrho = 1{,}18\ g \cdot cm^{-3}$). Die höchste Konzentration hat rauchende Salzsäure. Sie ist 40%ig ($\varrho = 1{,}20\ g \cdot cm^{-3}$). Der Gehalt der im Labor verwendeten verdünnten Salzsäure liegt bei etwa 10% ($\varrho = 1{,}10\ g \cdot cm^{-3}$). Wenn wir die Dezimalstellen der Dichteangaben verdoppeln, erhalten wir die Konzentration der Säure in Masseprozent. Das ist ein zufälliger Zusammenhang, der nur bei Salzsäure zutrifft. Wird uns konzentrierte Salzsäure angeboten, die gelb gefärbt ist, so ist diese mit Eisen(III)-chlorid verunreinigt. Bei vielen Versuchen stört das nicht. Reine Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit.

## 4.5. Wir studieren die Fabrikation von Soda

Glas und Seife waren schon im Altertum bekannt. Zu ihrer Herstellung wurde Natriumcarbonat, Soda, verwendet, das man in Afrika und Amerika an den Ufern von »Sodaseen« fand oder an den europäischen Küsten aus der Asche von See- und Strandpflanzen gewann. Seit rund 150 Jahren wird Soda im chemisch-technischen Verfahren erzeugt. Den ersten Fabrikationsprozeß entwickelte der Franzose Leblanc. Das wirtschaftlichere Verfahren des Belgiers Ernest Solvay verdrängte seit 1870 die Leblancsoda mehr und mehr; 1916 schloß die letzte Fabrik.

Soda ist von außerordentlicher Bedeutung für die Volkswirtschaft. Sie wird in der Wasch-, Putz- und Reinigungsmittelindustrie, in der Textil- und Glasindustrie gebraucht. In der Metallurgie nimmt man sie zum Entschwefeln von Eisen und Stahl, für die Produktion von Natronwasserglas, von Phosphaten, Salpeter und Aluminium; in der Emaille-, Teerfarben- und pharmazeutischen Industrie wird Soda benutzt. Leder- und Gummifabriken, Zucker-, Nahrungsmittel- und Fotoindustrie benötigen Soda, und sie ist auch bei der Wasseraufbereitung ein wertvoller Helfer.

Die Ausgangsstoffe für die Sodaproduktion – Kalk, Kochsalz, Kohle und Wasser – sind in den Bezirken Magdeburg und Halle in genügender Menge vorhanden. Der VEB Sodawerke »Karl Marx« in Bernburg ist das Zentrum der Sodafabrikation der DDR.

Zwei einfache chemische Gleichungen geben uns die Reaktionen in den umfangreichen technischen Anlagen wieder. Aus Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser entsteht zunächst Ammoniumhydrogencarbonat $NH_4HCO_3$, das sich mit Kochsalzlösung zu Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ und Ammoniumchlorid $NH_4Cl$ umsetzt:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Das schwerer lösliche Natriumhydrogencarbonat fällt aus, wird durch Filtration abgetrennt und durch Glühen (Kalzinieren) in Natriumcarbonat übergeführt:

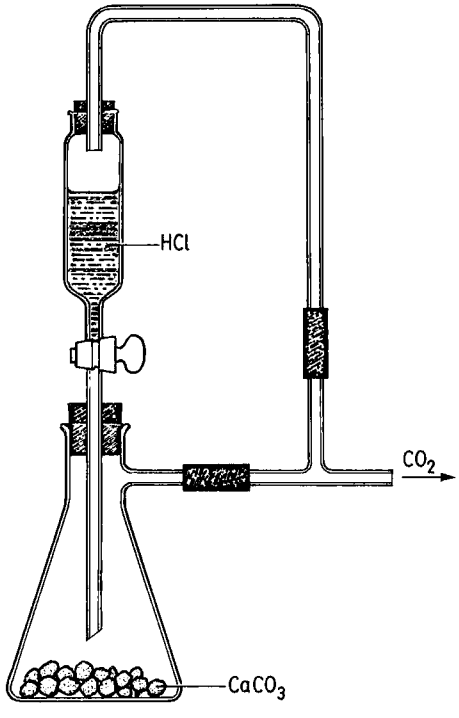
$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

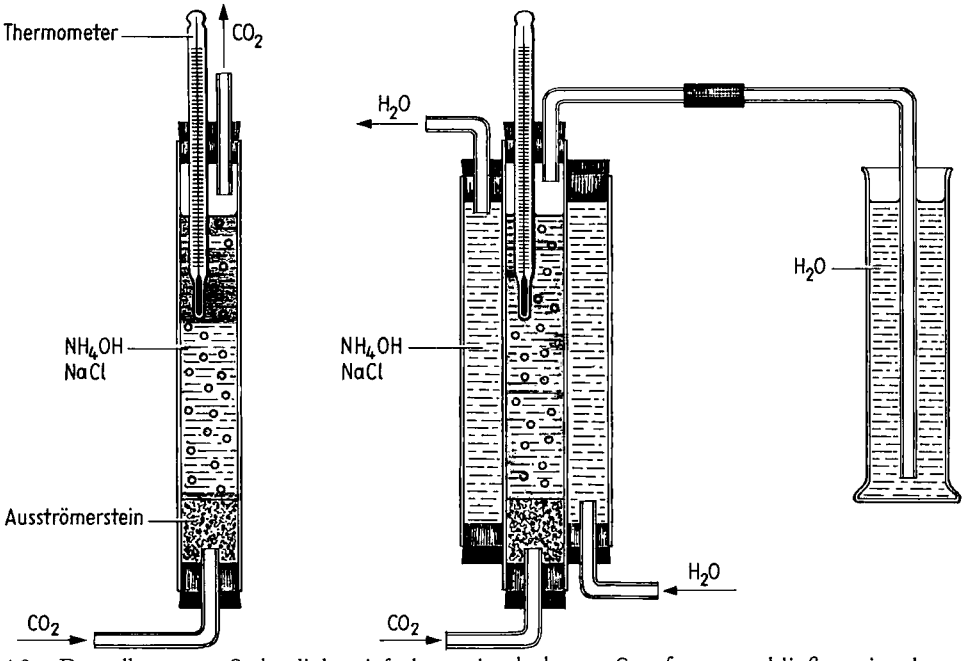
Die Rückgewinnung von Ammoniak und einem Teil des Kohlendioxids machen das Verfahren besonders wirtschaftlich.

*Darstellung von Soda.* Wenn wir das Solvayverfahren unter Versuchsbedingungen nachahmen wollen, müssen wir einen Gasentwickler bauen, aus dem das Kohlendioxid unter Druck entnommen werden kann. Es muß nämlich in der nachgeschalteten Apparatur den Gegendruck einer Flüssigkeitssäule überwinden. Wie der Gasentwickler aufgebaut ist, ersehen wir aus der Zeichnung. Durch das gegenüber den gewöhnlichen Gasentwicklern zusätzlich eingebaute Glasrohr erreichen wir, daß der Druck im Tropftrichter ebensogroß ist wie im Gasentwicklergefäß. Dadurch wird verhindert, daß beim Öffnen des Hahnes am Tropftrichter das Gas durch die Salzsäure entweicht, weil es dort den geringsten Gegendruck fände.

Das Kohlendioxid entwickeln wir aus Marmorstückchen und 20%iger Salzsäure. Die entwickelte Kohlendioxidmenge kontrollieren wir, indem wir an den Gasentwickler eine

4.7. Gasentwickler für Arbeiten unter Druck






4.8. Darstellung von Soda: links einfache und rechts verbesserte Apparatur

z. T. mit Wasser gefüllte Waschflasche anschließen. Durch das Reaktionsgefäß muß das Kohlendioxid in kleinen Gasbläschen perlen. Deshalb besorgen wir uns aus einer zoologischen Handlung einen nicht zu großen Ausströmerstein, wie er bei Belüftungsanlagen von Aquarien Verwendung findet. Wir runden ihn mit einer Feile, bis er in ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 15 bis 20 mm paßt (etwa ein 30 cm langes Verbrennungsrohr). Das Einleitungsrohr für das Kohlendioxid, das wir mit dem Ausströmerstein durch einen wasserfesten Klebstoff verbinden, soll einen Durchmesser von mindestens 6 mm haben. Durch Eintauchen in Wasser und Hindurchblasen von Luft prüfen wir vor dem Zusammensetzen der Apparatur die Durchlässigkeit des Ausströmersteins. Das Reaktionsgefäß spannen wir in ein Stativ. Das überschüssige Kohlendioxid lassen wir durch das oben offene Rohr in die Luft entweichen. Wer apparativ gut ausgerüstet ist, kann sich um das Reaktionsrohr einen Kühlmantel bauen, denn im allgemeinen soll die Temperatur dort nicht höher als 30 °C sein, und das Reaktionsrohr oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschließen, in dem ein Thermometer und ein Ableitungsrohr stecken (s. Abb.). Das Gasableitungsrohr taucht zur Erzeugung eines Gegendruckes in einen mit Wasser gefüllten Meßzylinder ein.

Der Versuch gelingt aber auch, wenn wir das Reaktionsrohr durch mehrmaliges Begießen mit Wasser kühlen und das überschüssige Kohlendioxid aus dem Rohrstutzen am Kopf des Reaktionsrohres entweichen lassen, also nicht mit Gegendruck arbeiten.

Bei Verwendung eines 30 cm langen Rohres mit 2 cm Durchmesser benötigen wir 60 ml Reaktionslösung. Wir stellen sie uns her, indem wir entweder 20 ml konzentriertes Ammoniumhydroxid und 40 ml Kochsalzlösung (14 g NaCl in 40 ml $H_2O$ ergibt eine gesättigte Lösung) mischen oder in 60 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid Kochsalz bis zur Sättigung lösen.

Nach etwa 20 Minuten beobachten wir eine Trübung. Die Abscheidung von Natriumhydrogencarbonat hat begonnen. Jetzt müssen wir das Reaktionsrohr beobachten, denn das sich absetzende Salz verstopft den Ausströmerstein. Dadurch steigt der Gasdruck in der Waschflasche und im Gasentwickler. Wir lösen sofort die Verbindung zwischen Reaktionsrohr und Waschflasche

und quetschen den Schlauch ab. Dann unterbrechen wir die Kohlendioxidentwicklung. Die Lösung bleibt zur Kühlung noch einige Zeit im Rohr, dabei scheidet sich weiteres Natriumhydrogencarbonat ab. Wir filtrieren schließlich und trocknen das Salz durch Pressen zwischen Filterpapier und Stehenlassen an einem mäßig warmen Ort. Wir erhalten reichlich 5 g des Hydrogencarbonats. Dieses müssen wir nun noch kalzinieren. Wir füllen es in ein schwerschmelzbares Reagenzglas, das durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen und in ein Stativ waagerecht eingespannt wird. Von vorn beginnend, erhitzen wir das Natriumhydrogencarbonat kräftig mit einem Brenner. Das entweichende Gas fangen wir pneumatisch auf. Bei der Untersuchung mit einem brennenden Span und bei der Reaktion mit Kalkwasser erweist es sich als Kohlendioxid. Im Reagenzglas bleibt Natriumcarbonat zurück. Eine Probe davon bringen wir mit verdünnter Salzsäure zur Reaktion. Es entsteht Kohlendioxid:

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Beim Solvayverfahren wird das Ammoniak aus der Ammoniumchloridlösung zurückgewonnen, indem man diese mit Kalkmilch versetzt. Wir probieren das und geben in einem Reagenzglas zu einigen Millilitern Ammoniumchloridlösung einige Spatelspitzen gelöschten Kalk. Das freiwerdende Ammoniak identifizieren wir in der uns bekannten Weise.

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$$

Die wasserfreie oder kalzinierte Soda ist ein hygroskopisches weißes Pulver, das sich in lauwarmem Wasser sehr gut löst. Sodalösung reagiert durch Hydrolyse alkalisch. In Kristallform erhält man die Soda, wenn man sie aus einer Lösung, deren Temperatur unter 32 °C liegt, auskristallisieren läßt. Die Kristallsoda ist ein Dekahydrat der Formel $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$. Ihre Kristalle sind wasserhell, überziehen sich aber bei längerem Liegen mit einer weißen Schicht. Sie besteht aus wasserfreiem Natriumcarbonat. Die Sodamoleküle haben Kristallwasser verloren. Dieser Prozeß wird bei Salzen Verwitterung genannt.

Die DDR steht heute hinsichtlich der Prokopfproduktion von Soda mit an führender Stelle in der Welt. In den volkseigenen Sodawerken in Bernburg und Staßfurt werden täglich mehr als 1000 t Soda produziert, ein bedeutender Teil davon wird exportiert.

Ein besonderes Problem stellen die Hunderttausende von Kubikmetern Abfallstoffe dar, deren Beseitigung hohe Kosten verursacht. Seit einigen Jahren werden diese Abfallstoffe teilweise als Zuschlagstoffe in Mischung mit Zement und Quarzsand zur Fertigung von Gasbeton eingesetzt.

## 4.6. Das Blut der Chemie

Es gibt keine Säure, die dringender benötigt und vielseitiger eingesetzt wird als gerade die Schwefelsäure. Sie ist vorwiegend ein Halbfabrikat, und viele Herstellerbetriebe verarbeiten sie in differenzierten Prozessen sofort weiter.

Etwa 50% aller Schwefelsäure, die wir erzeugen – das sind fast 500 000 t im Jahr –, verbrauchen allein zwei Wirtschaftszweige, die Kunstfaser- und die Superphosphatindustrie. Schwefelsäure braucht man aber auch zur Herstellung von Farbstoffen, Explosivstoffen, Konservierungsmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Medikamenten und Waschmitteln.

Fast alle Betriebe der Metallurgie und des Bergbaues benötigen die Schwefelsäure zur Aufbereitung von Erzen, die Industrie benutzt die konzentrierte Säure oft zum Trocknen von Gasen, wie wir es auch aus dem Labor kennen, und aus dem Erdöl kann man mit ihr Verunreinigungen entfernen. Schließlich dient Schwefelsäure auch als Elektrolyt in den Bleiakkumulatoren.

Nicht zu Unrecht mißt man also in Gegenwart und Zukunft die Entwicklung und Perspektiven der Chemieindustrie eines jeden Landes am stetigen Wachstum der Schwefelsäureproduktion und der dazu erforderlichen umfangreichen Anlagen.

In 13 Betrieben unserer Republik wird Schwefelsäure hergestellt. Die bedeutendsten unter ihnen sind der VEB Chemiekombinat Bitterfeld, der VEB Schwefelsäure- und Superphosphatwerk Coswig, der VEB Fahlberg-List Magdeburg, der VEB Freiberger

Bleihütten, der VEB Kombinat »Wilhelm Pieck« Mansfeld und nicht zuletzt unsere Kunstfaser- und Kunstseidenwerke in Schwarza und Premnitz. Im Rahmen des RGW wurde der VR Polen die Entwicklung und Produktion von Schwefelsäureanlagen übertragen. Bis 1975 entstanden 40 Anlagen in den verschiedensten Teilen der Welt. In unserer Republik arbeiten 3 Anlagen, die von polnischen Spezialisten ausgerüstet wurden. In jeder Anlage können bis zu 200 000 t Schwefelsäure im Jahr produziert werden. Wir gehören zu den Ländern der Welt, in denen die Prokopfproduktion an Schwefelsäure mehr als 60 kg pro Jahr beträgt.

### 4.6.1. Schwefel und seine Verbindungen

Schwefel ist auf der Erde sehr weit verbreitet. In Mexiko, in Polen, auf Sizilien, in den USA, der UdSSR und in Japan kommt er in mächtigen Lagern in elementarer Form vor. Die Schwefelvorkommen der Volksrepublik Polen sind die zweitgrößten der Welt. In dem 180 km südlich von Warschau gelegenen Gebiet von Sandomierz und Tarnobrzeg an der Wisła befinden sich Schwefellager, die auf 150 Mill. t abbauwürdigen Schwefel geschätzt werden. Ihre Mächtigkeit wurde erst 1951 voll erkannt. Seit 1957 wird in diesem Gebiet Schwefel abgebaut. 1975 exportierte die VR Polen allein rund 3,5 Mill. t Schwefel und erreichte damit $\frac{1}{3}$ des Weltexports.

Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit bildet der Schwefel aber auch einen Bestandteil vieler Mineralien, und wir finden ihn im Meerwasser in Sulfaten. Pflanzen und Tiere enthalten Schwefel im Eiweiß gebunden; in der Kohle, die ja aus Pflanzen entstanden ist, kommt er organisch gebunden oder in Vereinigung mit Eisen als Schwefelkies ($FeS_2$) vor. Braunkohle kann bis zu 6% Schwefel enthalten. Unsere Kohleveredlungsindustrie gewinnt jährlich über 100 000 t Schwefel durch Reinigung von Kokerei-, Wasser- oder Generatorgas.

*Wir lösen Schwefel.* Bei der Vereinigung von dampfförmigem Schwefel mit glühendem Kohlenstoff (Koks) bildet sich ein unangenehm riechender Stoff, das Kohlendisulfid ($CS_2$). Es ist bei Raumtemperatur flüssig. Für die Kunstseiden- und Zellwollindustrie ist der Schwefelkohlenstoff, wie die Verbindung oft genannt wird, unentbehrlich geworden.

Schwefel ist nicht wasserlöslich. In Benzen (Benzol), Ethanol und Ether löst er sich in kaum feststellbarer Menge. Kohlendisulfid hingegen ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel.

Wenn wir eine Lösung von wenig Schwefel in Kohlendisulfid langsam auf einem Uhrglas eindunsten lassen, erhalten wir große Kristalle des sogenannten »rhombischen« oder »Alpha-Schwefels«. Wir beachten dabei aber die Feuergefährlichkeit und Giftigkeit des Kohlendisulfids, löschen vorher alle Brenner und lassen das Uhrglas unter dem Abzug oder vor dem Fenster stehen.

Die zweite Formart, den »monoklinen« oder »Beta-Schwefel«, können wir bei einiger Geduld durch Auskristallisieren aus einer Lösung von Methylbenzen (Toluol) in schönen etwa 1 cm langen Nadeln erhalten. Wir beachten bei diesem Experiment die Feuergefährlichkeit von Toluol! *Vorsicht! Gift!*

Schwefel ist ein wesentlicher Bestandteil vieler Mineralien. Häufig findet er sich gebunden an Metalle. Solche Metallsulfide sind wiederum wichtige Rohstoffe für die Metallgewinnung. Mineralogen unterscheiden die sulfidischen Erze nach ihrem äußeren Erscheinungsbild in Blenden, Glanze und Kiese. Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Eisenkies ($FeS_2$) und Kupferkies ($CuFeS_2$) sind wichtige Vertreter dieser drei Gruppen. Das im Labor häufig verwendete Eisensulfid FeS enthält im Gegensatz zum Mineral Eisenkies den Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis zu Eisen. Eisensulfid stellen wir her, indem wir die beiden Elemente im stöchiometrischen Verhältnis, also etwa 20 g reines Eisenpulver mit 11 g Schwefelpulver, innig vermengen. Die Mischung berühren wir auf einer feuerfesten Unterlage (Ziegelstein) mit einem glühenden Eisendraht. An der Berührungsstelle setzt die Reaktion ein. Die Masse glüht auf, das Glühen setzt sich durch die gesamte Mischung fort. Nach dem Erkalten bekommen wir einen festen blauschwarzen Kuchen von Eisensulfid. Es ist der Ausgangsstoff für die Herstellung von Schwefelwasserstoff.

Um uns zunächst eine geringe Menge davon herzustellen, übergießen wir eine erbsen-

große Menge Eisensulfid im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure. Die Reaktion setzt ein, ein Gas entwickelt sich:

$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

Dem Reagenzglas entweicht der ekelhaft nach fauligen Eiern riechende Schwefelwasserstoff.

Ehe wir weiter damit experimentieren, studieren wir die folgenden Arbeitsschutzhinweise.

Beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff ist äußerste Vorsicht geboten, denn das Gas besitzt fast die Giftigkeit der Blausäure (HCN) und führt, in einer Konzentration von 1,2 bis 2,8 mg/l Luft eingeatmet, durch Lähmung des Atemzentrums zum Tode. Versuche mit Schwefelwasserstoff müssen deshalb stets im Freien oder unter einem gut ziehenden Abzug ausgeführt werden. Der Mensch hat in seinem Geruchsorgan ein gut funktionierendes Warnsystem, denn er kann Schwefelwasserstoff bereits in einer Konzentration von 0,000 000 1 mg/l Luft wahrnehmen. Bei längerem Einatmen von Schwefelwasserstoff treten jedoch Lähmungserscheinungen der Geruchsnerven auf, deshalb können wir uns nicht auf unser Geruchsorgan als Warnsystem verlassen.

Für den chemischen Nachweis von Schwefelwasserstoff benutzen wir angefeuchtetes »Bleipapier«. Zu seiner Herstellung tränken wir Filterpapier mit verdünnter Bleisalzlösung. Wir nehmen Bleiacetat (Bleiethanat) oder Blei(II)-nitrat. Beide Salze gehören zu den Giften der Abteilung 2. Nach dem Trocknen schneiden wir das Papier in 1 cm breite Streifen. Nicht benötigte Streifen bewahren wir in einer gut verschließbaren, mit einem Giftschild versehenen Flasche auf.

Ehe wir die Wirkung des Reagenzpapieres verstehen können, müssen wir uns mit einer anderen Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs vertraut machen. In einem einfachen Gasentwickler stellen wir aus Eisensulfid und Salzsäure Schwefelwasserstoff her und leiten das Gas, im Freien versteht sich, in eine zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllte 100 ml-Flasche. Nach etwa 5 bis 10 Minuten unterbrechen wir, entnehmen der Flasche eine Probe und prüfen sie mit blauem Lackmuspapier. Wir stellen eine saure Reaktion fest. Die dafür verantwortlichen Wasserstoffionen müssen aus dem Schwefelwasserstoff stammen. Er löste sich im Wasser und dissoziierte. Die stufenweise Dissoziation lieferte in der ersten Stufe Hydrogensulfidionen, aus denen sich in der zweiten Dissoziationsstufe die Sulfidionen bilden.

1. Stufe $H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$
2. Stufe $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$

Gesamtreaktion $H_2S \rightleftarrows 2\,H^+ + S^{2-}$

Die Lösung stellt eine schwache Säure dar und wird Schwefelwasserstoffwasser genannt.

Wenn wir also zu einer wäßrigen $H_2S$-Lösung Blei(II)-ionen fügen, so kommt es zur Bildung von Blei(II)-sulfid. Es sieht schwarz aus, ist schwer löslich und fällt demzufolge als Niederschlag aus.

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows PbS\downarrow$$

Mit einigen Streifen selbstgefertigtem »Bleipapier« gehen wir auf die Suche nach Schwefelwasserstoff in der Natur. Wir prüfen verdorbene Lebensmittel (Fleisch, Eier) oder untersuchen die Luft über Dunggruben und in Ställen.

Wir empfehlen, bei Versuchen mit Schwefelwasserstoff die Methode der trockenen Darstellung anzuwenden, da sich bei ihr der Gasstrom leicht regulieren und jederzeit unterbrechen läßt. Zu diesem Zweck schmelzen wir in einer Porzellanschale etwa 25 g Paraffin (Kerzenreste) und verrühren die Schmelze mit 15 g Schwefelblüte. Dann nehmen wir den Brenner weg und rühren bis zum Erstarren der Masse weiter. Unterlassen wir das Rühren, so werden die Schwefelteilchen nicht gleichmäßig von dem erstarrenden Paraffin eingeschlossen. Die feste Masse zerkleinern wir und bewahren sie in einem Vorratsbehälter auf.

Wenn wir Schwefelwasserstoff benötigen, brauchen wir nur einige Stückchen Paraffin-Schwefel-Mischung in einem Reagenzglas mit Gasableitungsrohr auf mehr als 170 °C zu erhitzen. Die Stärke des Gasstromes nimmt mit der Erhöhung der Temperatur zu. Die Gasentwicklung hört sofort auf, wenn wir den Brenner wegnehmen.

Bei der Reaktion verbindet sich der Wasserstoff des Paraffins mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, und Kohlenstoff bleibt zurück; z. B.:

$$C_{40}H_{82} + 41\,S \rightarrow 41\,H_2S\uparrow + 40\,C$$

*Wir bilden Sulfide.* Im folgenden wollen wir uns einige Metallsulfide herstellen, um deren Eigenschaften, vor allem aber die Farbe kennenzulernen. Dazu stellen wir uns jeweils 5 ml Lösung der verschiedensten Salze her und leiten entweder Schwefelwasserstoff direkt ein oder fügen 2 bis 3 ml des selbst hergestellten Schwefelwasserstoffwassers zu. Außerdem ist zu bemerken, daß Sulfidfällungen nur bei bestimmten pH-Werten der Salzlösung erfolgen. Die Sulfide von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen fallen nur aus, wenn wir die Lösung durch Zugabe von Ammoniumhydroxid alkalisch machen. Aus salzsaurer Lösung lassen sich die Sulfide von Blei, Kupfer, Bismut, Cadmium, Antimon und Zinn ausfällen. (Auch Quecksilber und Arsen fallen nur aus saurer Lösung als Sulfide. Beide Stoffe gehören aber zu den Giften der Abteilung 1. Sie sind uns nicht zugänglich.) Von den vorher genannten Elementen sind die löslichen Salze von Blei, Kupfer, Antimon und Zinn Gifte der Abteilung 2.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen halten wir protokollarisch in Tabellenform fest. Bei späteren Untersuchungen kommen wir darauf zurück.

*Schwefelwasserstoff brennt.* Noch einmal müssen wir uns Schwefelwasserstoff herstellen, denn es gilt, weitere Eigenschaften kennenzulernen. Wir schließen diesmal an den Gasentwickler ein zur Spitze ausgezogenes Winkelrohr an. Wir lassen das Gas ausströmen, führen zweimal die Knallgasprobe durch und zünden erst dann an, wenn sie negativ ausgefallen ist als Zeichen dafür, daß keine explosiven Gas-Luft-Gemische mehr vorhanden sind. Die Schwefelwasserstoffflamme hat nur geringe Leuchtkraft. Sie hat einen gelben Saum. Nach längerem Brennen färbt sie sich mehr und mehr gelb. Das hängt aber damit zusammen, daß aus dem heißgewordenen Glas Natriumionen in die Flamme übergehen und dort die für Natrium charakteristische Gelbfärbung hervorrufen. Steht für die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs ausreichend Sauerstoff zur Verfügung, so bildet sich unter anderem ein farbloses, stechend riechendes Gas, das feuchtes blaues Lackmuspapier rötet. Es ist Schwefeldioxid.

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ SO_2$$

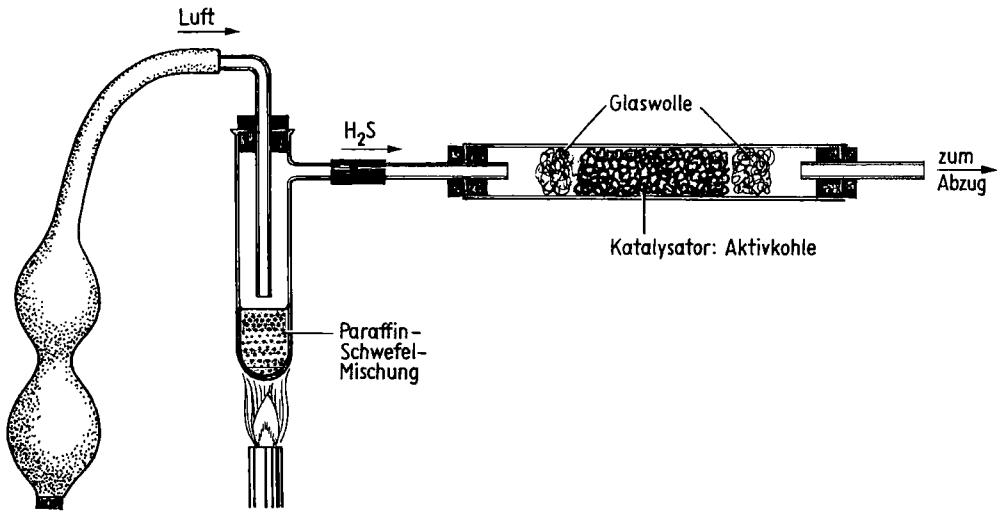
Die Oxydationszahl des Schwefels nimmt von $-2$ im Schwefelwasserstoff bis $+4$ im Schwefeldioxid zu. Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr steigt sie nur um 2 Einheiten auf $\pm 0$. Das bedeutet, daß elementarer Schwefel entsteht.

$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ S$$

Beim Clausverfahren macht man davon Gebrauch. Der Schwefelwasserstoff wird an einem Katalysator, der in den meisten Fällen aus Bauxit besteht, zu Schwefel oxydiert. Dadurch kann bei der Feinreinigung von Industriegasen nicht nur Schwefel gewonnen werden, die Gase werden vor allem von dem Kontaktgift Schwefelwasserstoff befreit.

Wir wollen eine Laborapparatur für das Clausverfahren zusammenstellen. Entsprechend der Abbildung erzeugen wir in einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz durch Erwärmen einer Paraffin-Schwefel-Mischung Schwefelwasserstoffgas. Durch ein Gummigebläse drücken wir Luft in das Glas und das Schwefelwasserstoff-Luft-Gemisch in das weite Glasrohr, in dem sich zwischen Glaswolle Aktivkohlekörner als Katalysator befinden. Es ist natürlich auch, wie wir das schon mehrfach beschrieben haben, möglich, das Gasgemisch mittels einer Wasserstrahlpumpe durch das Reaktionsrohr zu saugen. Es kommt hauptsächlich darauf an, Luft und Schwefelwasserstoff im ungefähren Volumenverhältnis 3 : 1 durch die Aktivkohle zu leiten. Wenn uns das gelingt, sehen wir, wie sich Teile der Aktivkohle mit einem gelben Belag von Schwefel überziehen. Nach Versuchsende können wir den Katalysator durch Waschen mit Kohlendisulfid vom Schwefel befreien. Die beim Clausverfahren ablaufenden Reaktionen sind exotherm. Deshalb wird der beim technischen Verfahren gewonnene Schwefel flüssig, läuft durch die Kontaktmasse und wird am Boden des Clausofens abgezogen.

*Experimente mit schwefliger Säure.* Schwefel brennt mit blaßblauer Flamme. Das dabei entstehende farblose Gas Schwefeldioxid hat eine stark reizende Wirkung. Es greift besonders die Atemwege, aber auch Augen und Haut an und kann, über längere Zeit eingeatmet, den Tod herbeiführen. Sollte sich infolge Unvorsichtigkeit beim Umgang mit diesem Gas bei uns eine Reizung der Atemwege einstellen, so inhalieren wir mit einer Natrium-




4.9. Apparaturen zum Clausverfahren

hydrogencarbonatlösung. Wir bereiten sie, indem wir in 1 l Wasser 7 Natrontabletten (in Apotheken erhältlich) zu je 0,45 g lösen.

Im Wasser löst sich Schwefeldioxid sehr gut. Es bildet sich schweflige Säure.

$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3$

Diese wirkt keimtötend und bleichend. In Brauereien und Weinkeltereien werden die Fässer vielfach »ausgeschwefelt«. Korbmacher schwefeln die Körbe, die sie aus entrindeten Weiden geflochten haben, damit sie schön weiß werden. Auch feuchte Wolle, Stroh, Baumwolle und Seide können wir in angefeuchtetem Zustand durch Behandeln mit Schwefeldioxid bleichen. Heidelbeerflecke verschwinden aus Geweben, wenn wir die angefeuchtete Stelle längere Zeit in den »Dampf« brennenden Schwefels halten.

Um uns von der Bleichwirkung der schwefligen Säure zu überzeugen, füllen wir einen Standzylinder mit Schwefeldioxid, in den wir einen brennenden Schwefelfaden oder einen Verbrennungslöffel mit brennendem Schwefel hineinhalten. Schwefeldioxid ist reichlich doppelt so schwer wie Luft, der Zylinder füllt sich mit dem Gas. Anschließend geben wir verschiedene farbige Gegenstände wie Blüten, feuchte Stoffreste, feuchtes Lackmuspapier, ein feuchtes Filterpapier mit verschiedenfarbigen Strichen (Tinte, Filzstift usw.) in den Zylinder, verschließen durch Auflegen einer Glasplatte und warten einige Zeit.

GAS

Beim Verbrennen von Schwefel entsteht stets Schwefeldioxid. Es kann sich zwar auch das Oxid des sechswertigen Schwefels, das Schwefeltrioxid bilden, doch zerfällt dieses durch die Verbrennungswärme sofort wieder in Schwefeldioxid und Sauerstoff:

$2\ SO_3$ + Wärmeenergie $\rightleftarrows 2\ SO_2 + O_2$

Da Schwefeltrioxid aber ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Schwefelsäure ist, mußte man Verfahren zu seiner Herstellung entwickeln. Wie das realisiert wurde, wollen wir uns durch einige Versuche verständlich machen.

### 4.6.2. Zwei Verfahren für ein Produkt

*Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.* 1772 arbeitete in England die erste Fabrik, die Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren erzeugte. Doch auch schon vorher gab es Schwefelsäure in größerem Maße. Die Alchimisten gewannen den »Spiritus mit auflösender Kraft« aus Alaun. Im 16. Jahrhundert dominierte in Deutschland das Nordhäuser Vitriolverfahren, bei dem man Schwefeltrioxid durch Erhitzen von wasserfreiem Eisen(II)-sulfat (Eisenvitriol) gewann. Im folgenden Jahrhundert gelangte erstmals Schwefel zum Einsatz bei der Schwefelsäuregewinnung. Im 19. Jahrhundert gelang es, das Bleikammerverfahren durch Einführung neuer Apparate wesentlich zu verbessern. Das Turmverfahren entstand schließlich als verbessertes Bleikam-

merverfahren. Heute baut man keine neuen Bleikammer- bzw. Turmanlagen mehr, doch arbeiten in der Welt noch eine erhebliche Zahl von Anlagen dieser Art.

Wir haben bei der Nachahmung des Bleikammerverfahrens im Laborversuch drei Probleme zu lösen. Das sind 1. die Herstellung von Schwefeldioxid, 2. dessen Umwandlung in Schwefeltrioxid und 3. die Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Wasser zu Schwefelsäure.

Schwefeldioxid wollen wir durch Verbrennen von Schwefel erzeugen oder aus einer Natriumsulfitlösung durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure gewinnen.

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$$

Das Prinzip der Verdrängung einer Säure aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure haben wir schon einmal bei den Carbonaten kennengelernt.

Problem 2 lösen wir, indem wir Schwefeltrioxid auf dem Wege über Stickstoffdioxid oxydieren. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

$$2\ NO_2 + 2\ SO_2 \rightarrow 2\ NO + 2\ SO_3 \text{ und}$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

Stickstoffdioxid hat die Funktion eines Sauerstoffüberträgers. Wir stellen es aus Kupferstücken und Salpetersäure her, deren Konzentration mindestens 60 M% beträgt (s. auch »Wir gewinnen Salpetersäure« S. 71).

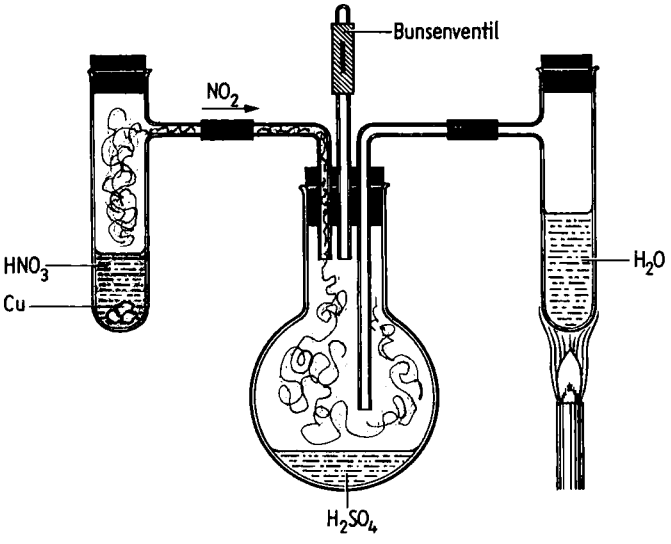
Um das 3. Problem, die Umsetzung mit Wasser, in Angriff zu nehmen, erzeugen wir in einem großen Reagenzglas oder besser noch in einem kleinen Kolben Wasserdampf. Den Aufbau der Gesamtanlage ersehen wir aus der folgenden Zeichnung.

Ein 500-ml-Rund- oder Stehkolben wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Bohrung befindet sich ein kurzes, winklig gebogenes Glasrohr, das mit einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz verbunden ist. In diesem Glas entwickeln wir das $NO_2$. In der zweiten Bohrung steckt ein Winkelrohr, das bis zur Mitte des Kolbens führt. Es ist mit dem Wasserdampfentwickler verbunden. Schließlich steckt in der dritten Bohrung ein kurzes Rohrstück mit einem Bunsenventil. (Aufbau und Wirkungsweise des Bunsenventils erfahren wir in dem Abschnitt 1. 3. »Die einfachen Arbeitsgeräte«.)

GAS

Wir füllen den Kolben zunächst mit Schwefeldioxid, indem wir einen Verbrennungslöffel mit brennendem Schwefel hineinsenken. Danach verschließen wir ihn mit einem dreifach durchbohrten Stopfen und bauen alle Apparaturen an. Dann leiten wir einen kräftigen Strom von Stickstoffdioxid (Vorsicht! Gift!) in den Kolben ein. Das rotbraune $NO_2$ mischt sich mit dem farblosen $SO_2$. Wir beobachten aber noch keine Reaktion zwischen den beiden Gasen. Jetzt begin-

4.10. Versuch zum Bleikammerverfahren



nen wir mit dem Einleiten von Wasserdampf. Die einsetzende Entfärbung zeigt uns, daß die Reaktion begonnen hat. Am Boden des Kolbens sammelt sich ein farbloses Kondensat. Überschüssige Dämpfe und Gase entweichen durch das Bunsenventil.

Nach dem Abkühlen untersuchen wir das Kondensat. Wir prüfen die saure Reaktion mit Unitest- oder Lackmuspapier. Das Vorhandensein von Sulfationen, die aus der Dissoziation der gebildeten Schwefelsäure stammen,

$H_2SO_4 \rightleftarrows 2\ H^+ + SO_4^{2-}$

weisen wir durch eine Fällungsreaktion nach. Bariumionen reagieren mit Sulfationen und ergeben sehr schwer lösliches Bariumsulfat, das einen feinkörnigen weißen Niederschlag bildet.

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4$

GIFT

Nachweismittel ist das giftige Salz Bariumchlorid, von dem wir 1 g in 20 ml Wasser lösen und die Lösung in einer Tropfflasche mit Giftschild aufbewahren.

*Wir studieren das Kontaktverfahren.* Obwohl bereits 1831 erfunden, entstand die erste Anlage zum Kontaktverfahren in den Jahren 1890 bis 1895, denn vor ihrem Bau war noch eine Fülle von technischen Problemen zu lösen. Bei diesem Verfahren wird, wie schon der Name sagt, Schwefeldioxid an einem Kontakt (Katalysator) zu Schwefeltrioxid oxydiert.

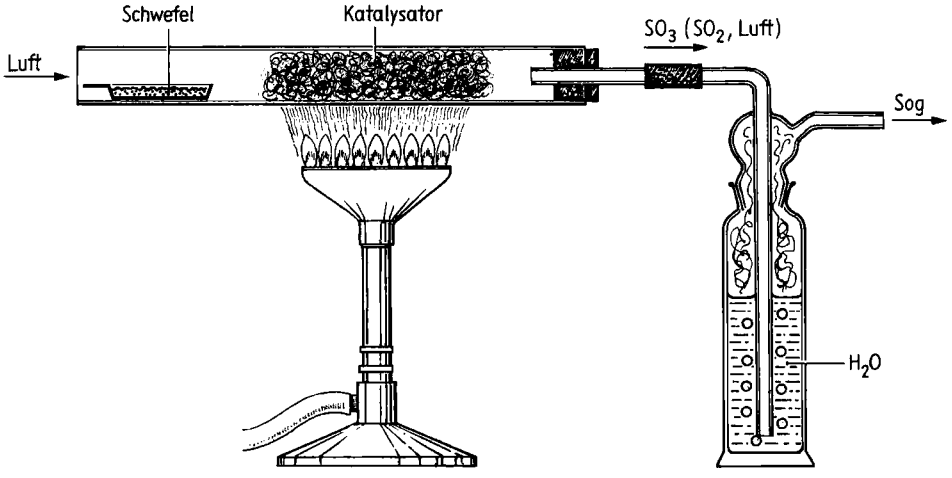
$2\ SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ SO_3$;

$Q = -189{,}24\ kJ \cdot mol^{-1}$

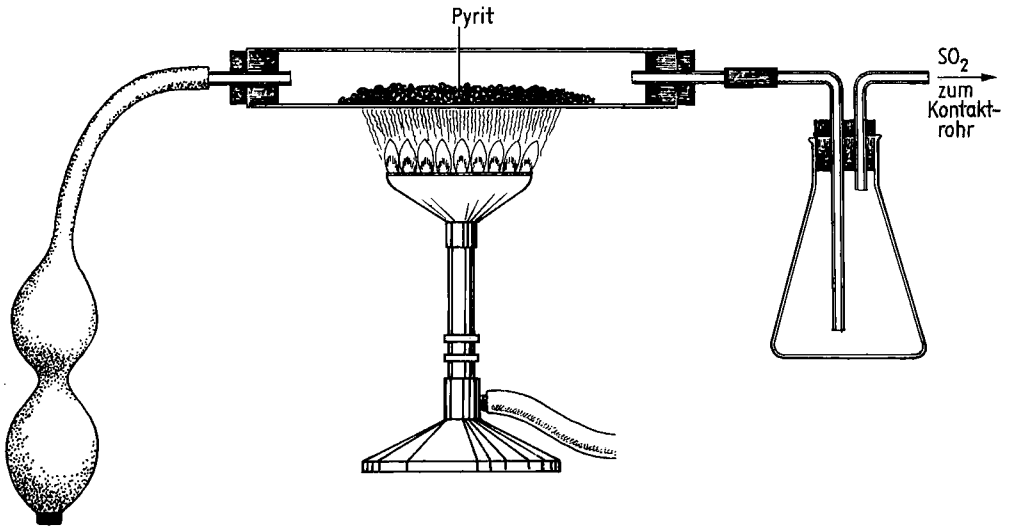
$(= -45{,}2\ kcal \cdot mol^{-1})$

Diese Reaktion ist wie alle chemischen Gleichgewichte durch Druck-, Temperatur- und Konzentrationsänderung beeinflußbar und gehorcht dem Prinzip von Le Chatelier. Der Druck hat geringen Einfluß, deshalb wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden. Sie wird durch die Arbeitstemperatur des Katalysators bestimmt. Die Konzentration an Sauerstoff soll möglichst hoch gewählt werden, um eine große Ausbeute an $SO_3$ zu erhalten.

Die Technik verwendet als Katalysator vorwiegend Vanadium (V)-oxid ($V_2O_5$), das zusammen mit bestimmten Zusätzen auf körnige Trägersubstanzen aufgebracht wird. Für unsere Versuche setzen wir Eisen(III)-oxid als Katalysator ein. Als Trägersubstanz nehmen wir Glaswolle. Sie wird mit Eisen(III)-oxidpulver bestäubt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Tonscherben mit einer konzentrierten Eisen(II)-sulfatlösung zu tränken und diese anschließend in einem Eisentiegel kräftig zu glühen. Auf dem Ton scheidet sich Eisen(III)-oxid in feiner Verteilung ab. Den Katalysator bringen wir in einem schwerschmelzbaren Rohr von 20 bzw. 30 cm Länge unter. Wir kombinieren mit dem Rohr eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Waschflasche




4.11. Versuch zum Kontaktverfahren (stark vereinfacht)




4.12. Apparatur zum Rösten von Pyrit

und eine Wasserstrahlpumpe so, wie es die Abbildung zeigt.

In das offene Ende des Rohres schieben wir ein Porzellanschiffchen mit brennendem Schwefel. Wir beginnen, Luft durch die Apparatur zu saugen, während wir gleichzeitig den Katalysator auf 400 bis 500 °C erhitzen. Wenn die Arbeitstemperatur des Katalysators erreicht ist, sehen wir über dem Wasser der Waschflasche weiße Schwefeltrioxidnebel, weil sich $SO_3$ nur zu einem geringen Teil mit Wasser umsetzt. Das ist besonders dann der Fall, wenn wir zu kräftig saugen. Nach etwa 5 Minuten Versuchsdauer hat sich schon so viel Schwefelsäure gebildet, daß sie sich mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Methoden nachweisen läßt.

In unserer Republik wird das Schwefeldioxid für das Kontaktverfahren in zunehmendem Maße durch Verbrennen polnischen Schwefels, ferner aus Anhydrit und durch Rösten des Minerals Pyrit gewonnen.

Pyrit (Eisenkies, $FeS_2$) findet sich im Erzgebirge bei Freiberg und im Harz bei Elbingerode. Das Hüttenwerk »Albert Funk« in Freiberg und das Kunstseidenwerk »Friedrich Engels« in Premnitz besitzen Anlagen zum Rösten von Pyrit im Wirbelschichtverfahren.

$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2;$
$Q = -3442{,}39\ kJ \cdot mol^{-1}$
$(= -822{,}2\ kcal \cdot mol^{-1})$

Wir rösten Pyrit, indem wir das körnige Material zunächst in einem Mörser fein zerkleinern, dann in einem schwerschmelzbaren Glasrohr fein verteilen und dieses kräftig erhitzen. Die Rohrenden verschließen wir mit einfach durchbohrten Stopfen. An das eine Ende schließen wir ein Gummigebläse an, um Luft über den Pyrit drücken zu können. Der Stopfen am anderen Ende bekommt ein winklig gebogenes Gasableitungsrohr. Es mündet in einem leeren Erlenmeyerkolben, in dem sich der mitgerissene Flugstaub absetzen soll.

Wenn wir die Anlage mit unserem Kontaktrohr koppeln wollen, erübrigt sich das Gebläse, weil wir ja dann mittels Wasserstrahlpumpe saugen. Verständlicherweise fällt auch das Porzellanschiffchen mit dem Schwefel weg.

### 4.6.3. Säure aus Gips

Etwa ein Drittel aller Schwefelsäure, die wir in unserer Republik erzeugen, stammt aus heimischen Rohstoffen. Es sind dies Salze der Schwefelsäure, die in mächtigen Lagern in Thüringen als Gips ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) und im Südharz bei Niedersachswerfen als Anhydrit ($CaSO_4$) vorkommen.

Nach einem Verfahren, das von Müller und Kühne während des ersten Weltkrieges in Leverkusen entwickelt wurde, läßt sich aus diesen Rohstoffen Schwefeldioxid gewinnen.

Deshalb beschloß der V. Parteitag der SED den Bau eines Schwefelsäurewerkes, das $SO_3$ im Müller-Kühne-Verfahren herstellt und im Kontaktverfahren weiterverarbeitet.

Der VEB Chemiewerk Coswig entstand. Mehr als 200 000 t Schwefelsäure verlassen jährlich den Betrieb, und die Anhydritvorkommen von Niedersachswerfen reichen noch für 100 Jahre. Wir ersparen uns durch die Nutzung heimischer Rohstoffe jährlich Rohstoffimporte im Werte von etwa 20 Mill. Valutamark.

Wie wird in Coswig produziert? Bei etwa 1200 °C – an den heißesten Stellen der Öfen sind es gar 1400 °C – wird in gewaltigen 70 bis 80 m langen Drehrohröfen eine Mischung aus gemahlenem Anhydrit, BHT-Koks, Sand, Ton und Kiesabbrand umgesetzt.

$$CaSO_4 + 2\,C \xrightarrow{900\,^\circ C} CaS + 2\,SO_2$$

$$CaS + 3\,CaSO_4 \xrightarrow{1200\,^\circ C} 4\,CaO + 4\,SO_2$$

Das als Nebenprodukt entstehende Calciumoxid reagiert im Ofen mit dem Sand ($SiO_2$), dem Ton ($Al_2O_3$) und dem Kiesabbrand ($Fe_2O_3$) und bildet Zementklinker. Der daraus hergestellte Portlandzement ist das Kuppelprodukt der Schwefelsäure. Dadurch gelingt es, das Müller-Kühne-Verfahren wesentlich rentabler zu gestalten. Der Zementklinker wird nach dem Abkühlen gemahlen und mit einigen Prozent Gipsmehl versetzt. Er erscheint unter der Bezeichnung PZ 375 als hochwertiger Portlandzement im Handel. Bei sorgfältiger Betriebsführung und Überwachung lassen sich 100 t Anhydrit nebst den genannten Zuschlagstoffen zu etwa 72 t Schwefelsäure und 62 t Zementklinker verarbeiten.

Die Zerlegung von Calciumsulfat im Laborversuch gelingt nur, wenn wir entsprechend hohe Temperaturen erzeugen. Wir arbeiten mit der gleichen Apparatur, wie sie beim Rösten von Pyrit beschrieben wurde, nur verwenden wir als Verbrennungsrohr ein Rohr aus Porzellan oder Eisen. Wir verschließen es mit durchbohrten Stopfen, die wir zum Wärmeschutz mit Asbestpapier umwickeln. In dem einen Stopfen steckt ein Kapillarrohr, in dem anderen ein einfaches Glasrohr, das wir mit einer Waschflasche verbinden, die zur Hälfte mit Wasser oder Fuchsinlösung gefüllt ist. Den Versuchsaufbau zeigt die Abbildung 5.2. auf S. 128.

Das Reaktionsgemisch bereiten wir uns folgendermaßen: Wir verreiben 10 g Gips mit 5g Kaolin (in Apotheken als »Bolus alba« erhältlich) und 1,5 g Aktivkohlepulver in einem Mörser. Das Gemenge trocknen wir, indem wir es in einer Porzellanschale einige Zeit bis auf fast 200 °C erhitzen. Nach dem Abkühlen (am besten in einem Exsikkator) bringen wir die Mischung in die Mitte des Verbrennungsrohres, achten aber darauf, daß sie nicht den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllt. Dann erhitzen wir das Rohr kräftig mit zwei Brennern (einer von unten, einer schräg von oben) und saugen, wenn das Rohr glüht, einen nicht zu kräftigen Luftstrom durch die gesamte Apparatur. Bereits nach 10 Minuten wird die Fuchsinlösung in der Waschflasche durch die gebildete schweflige Säure entfärbt sein. Wir stellen die Wasserstrahlluftpumpe ab und hören mit dem Erhitzen auf.

Im Kalibergbau der DDR fallen beträchtliche Mengen Kieserit (Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot H_2O$) als Nebenprodukt an. Auch daraus läßt sich Schwefeldioxid gewinnen. Bei dem in der DDR entwickelten Verfahren wird das Magnesiumsulfat in Etagenöfen zusammen mit Braunkohlenschwelkoks (Grudekoks) zu Magnesiumoxid, Schwefeldioxid und Kohlendioxid umgewandelt:

$$2\,MgSO_4 + C \rightarrow 2\,MgO + 2\,SO_2 + CO_2$$

Das Schwefeldioxid wird nach dem Turmverfahren, das dem Bleikammerverfahren ähnlich ist, weiterverarbeitet.

Wir glühen in einer Porzellanschale 5 g Magnesiumsulfat (in Apotheken als Abführmittel »Bittersalz« erhältlich). In einem Eisentiegel mit Deckel glühen wir $\frac{1}{2}$ g Aktivkohle. Nach dem Abkühlen zerreiben wir beide Stoffe im Mörser zu Staub, vermengen sie und füllen damit ein Porzellanschiffchen. Das Schiffchen glühen wir etwa 10 Minuten lang. Dazu schieben wir es in ein Porzellan- oder Eisenrohr (siehe Versuche »Gipsspaltung«). Die weiße Masse, die sich am Ende des Versuches in dem Porzellanschiffchen befindet, besteht aus Magnesiumoxid. Es wird in der Technik zu »Sorelzement« verarbeitet, der die Grundlage für die Herstellung von Steinholz (Xylolith) bildet.

Die Gewinnung der für die Bauindustrie

wichtigen Folgeprodukte Zementklinker und Xylolith gestaltet die Schwefelsäureproduktion aus einheimischen Rohstoffen besonders ökonomisch. So ist allgemein die Weiterverarbeitung von Zwischen- und Folgeprodukten zu wertvollen Rohstoffen oder Endprodukten ein wichtiges Prinzip der chemischen Großindustrie.

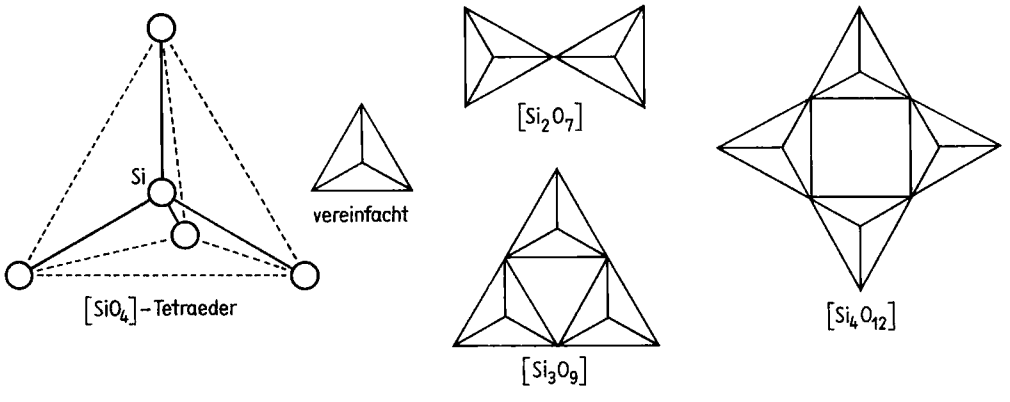
Wir verrühren eine Mischung aus gleichen Teilen Magnesiumoxid und Sägespänen mit Magnesiumchloridlösung zu einem Brei, den wir etwa 1 cm dick auf einer Unterlage ausstreichen. Die Masse, Steinholz genannt, ist nach 24 bis 48 Stunden steinhart geworden. Sie ist unbrennbar, läßt sich nageln, bohren und zersägen. Im Hausbau wird Steinholz vielfach als Fußbodenmaterial verwendet. Holzwolle, die ohne Ausfüllung der Zwischenräume mit Sorelzement (Magnesiazement) gehärtet und – zu Platten gepreßt – verkittet wird, kann als leichtes, wärme- und schalldichtendes Baumaterial (Heraklitplatten) Anwendung finden.

## 4.7. Wertvolle Silikate

Nachdem wir in diesem Kapitel vor allem die natürlichen Chloride und Sulfate als Grundrohstoffe der anorganisch-chemischen Technik betrachtet haben, soll noch einiges zu den Silikaten gesagt werden.

Mit fast 28% ist Silicium nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Gesteinshülle unseres Planeten, und es kommt neben der reinen Oxidform (Quarz $SiO_2$) überwiegend in Form kieselsaurer Salze der verschiedensten Metalle vor. Die Anionen der Silikate können analog zu den Sulfaten die einfache Formel $[SiO_4]$ haben, meist liegen jedoch komplizierte Skelette, wie z. B. $[Si_4O_{12}]$, $(SiO_3)_n$, $(Si_2O_5)_n$ oder $(SiO_2)_n$, vor. So hat der Feldspat Albit die Formel $NaAl\,[Si_3O_8]$ und Kaolinit, ein Schichtsilikat, hat die Zusammensetzung $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Leider lassen sich chemische Experimente mit Silikaten nicht so einfach durchführen, die Herstellung oder Umwandlung von Silikaten erfordert meist Temperaturen von mehr as 1400 °C. Auch sind die Silikate häufig nicht kristallin, sondern sie liegen als glasartige oder gesinterte keramische Massen vor, wobei die Molekülgruppen als Ringe oder auch als sogenannte Netzstrukturen angeordnet sein können. Diese Stoffe lassen sich nicht unzersetzt auflösen. Sie werden praktisch nur von Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure) angegriffen und bereiten daher auch in der Analytik große Schwierigkeiten. Auf der anderen Seite haben die Silikate als Baurohstoffe allergrößte Bedeutung, und die Produktion von Zement, von Gläsern sowie der verschiedenen Keramikarten steigt entsprechend dem wachsenden Bedarf an Baumaterialien rasch an. Neuere Entwicklungen sind beispielsweise die Herstellung von Schaumbeton und Schaumglas.




4.13. Silicium bildet als vierwertiges Element mit Sauerstoff Tetraeder der Formel $SiO_4$. Mehrere Tetraeder können sich zu ketten- oder netzförmigen Strukturen, den Polykieselsäuren, zusammenschließen.

### 4.7.1. Ausfällung von Kieselsäure aus Wasserglas

Das in Drogerien erhältliche Wasserglas bildet eine sirupartige Lösung von Natriumsilikat $(Na_2SiO_3)_n$ oder Kaliumsilikat $(K_2SiO_3)_n$. In Mischung mit verschiedenen Zuschlagstoffen wie Tonerde, Gips und Sägespäne läßt es sich für verschiedenartige Kitt- und Dübelmassen einsetzen (probieren!). Weiterhin besitzt es große Bedeutung für feuerfeste Anstriche und Überzüge. So können im Rahmen der Schutzmaßnahmen in Wohnung und Haus, die von der Zivilverteidigung angeregt werden, Dachkonstruktionen aus Holz schwerentflammbar gemacht werden, was übrigens auch durch mehrmaligen Anstrich mit Schlämmkreide, Lehmschlämme, Kalkmilch oder Zementbrühe gelingt.

In einem Reagenzglas fügen wir zu halbverdünntem Wasserglas tropfenweise Salzsäure hinzu. Wir beobachten eine dichte weiße Ausscheidung von Kieselsäure $(H_2SiO_3)_n$ bzw. deren Anhydrid. Die Kieselsäurepartikeln bilden mit zunehmender Abscheidung eine zusammenhängende Struktur, in die das gesamte restliche Wasser eingeschlossen ist. Schließlich bleibt je nach dem Grad der Verdünnung ein elastisches bis festes Kieselsäuregel zurück.

Mit einer weiteren Versuchsreihe überzeugen wir uns von den Eigenschaften der Kieselgele unterschiedlichen Wassergehaltes. In kleinen Plastschälchen (z. B. Deckel von Senf- oder Meerrettichgläsern) setzen wir zu Wasserglas verschiedenartiger Verdünnung tropfenweise Salzsäure zu, wobei wir anfänglich rühren. Wir überlassen es dem Leser, die Verdünnung im Bereich von 1 : 100 bis zum unverdünnten Wasserglas auszuwählen. Im Ergebnis bilden sich (vor Entnahme einige Zeit stehenlassen!) mehr oder weniger zähe, schließlich gallertartig-elastische bzw. feste Massen von Kieselsäuregel. Es handelt sich dabei um eine kolloiddisperse feine Verteilung von Kieselsäure, deren Skelett das vorhandene Wasser vollständig einschließt. Frisch dargestelltes Kieselsäuregel ist bei 300 Molekülen Wasser je Molekül $SiO_2$ leicht beweglich. Bei 30 bis 40 Molekülen Wasser pro Molekül $SiO_2$ ist es fest und kann mit dem Messer geschnitten werden. Nach Trocknung bei leichtem Erwärmen auf 6 Moleküle Wasser je Molekül $SiO_2$ läßt es sich zu feinkörnigem Pulver vermahlen. Wir zerreiben solche Proben im Mörser oder in einer alten Kaffeemühle. Anschließend trocknen wir sie durch Erhitzen in einer Porzellanschale oder in einem Tiegel über dem Bunsenbrenner. Dabei bilden sich die Kieselxerogele (xeros, griech. = trocken). Das sind mehr oder weniger porige Produkte mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche (bis zu 800 $m^2/g$), die ein starkes Adsorptionsvermögen aufweisen. Auf Grund des hohen Aufnahmevermögens für Wasserdampf besitzen diese Trokkengele eine erhebliche praktische Bedeutung zur Entfernung von Wasserdampf aus der Atmosphäre. Sie werden deshalb zur Trockenhaltung abgeschlossener Räume, z. B. innerhalb von Plasteverpackungen wertvoller Maschinen und Apparate, verwendet. Im Labor findet Kieselgel in Form von Patronen innerhalb der Gehäuse von Analysenwaagen sowie als Füllung von Trockentürmen zur Gastrocknung Verwendung.

Meist wird dabei sogenanntes »Blaugel« verwendet, dem entwässertes Kobalt(II)-chlorid zugesetzt ist (s. auch Abschn. »Wir weisen Kristallwasser nach«).

Bei zunehmender Erschöpfung der Fähigkeit zur Wasseraufnahme nimmt das Gel eine rosa Färbung an. Wir können uns selbst solches Gel durch Vermengen des Xerogels mit wenig feingepulvertem und sehr gut entwässertem Kobalt(II)-chlorid herstellen.

Die Fähigkeit zur Wasseraufnahme prüfen wir, indem etwas von dem getrockneten Gel auf einem Uhrglas der feuchten Luft in der Küche oder im Freien ausgesetzt wird. Wir bestimmen mit einer Feinwaage zuerst in kürzeren (alle 10 Minuten) und später in längeren Abständen die Massezunahme. Wenn wir die gefundenen Werte auf einem Blatt Millimeterpapier graphisch über der Zeit auftragen, so ergibt sich eine Kurve, die in einen Sättigungswert einmündet, der ein Maß für die maximale Wasseraufnahme darstellt. Allerdings spielt dabei auch die relative Luftfeuchtigkeit eine gewisse Rolle.

### 4.7.2. Zement mit Zuschlagstoffen ergibt Beton

Beton ist heute zweifellos das wichtigste Baumaterial. Die Beläge der Autobahnen, die Platten, Pfosten und Träger, aber auch die kompletten Großblockteile unserer modernen Wohnungs- und Industriebauten werden zum großen Teil auf der Basis von Beton gefertigt. Dabei unterscheidet man, je nach den Anforderungen bezüglich Dichte, Festigkeit und Wärmeisolation, sehr verschiedenartige Betonmischungen. Gemeinsam ist ihnen, daß sie aus Zement und geeigneten Füllstoffen gemischt werden und in feuchtem Zustand mit Wasser abbinden. Das ist ein wichtiger Unterschied zum klassischen Kalkmörtel, dessen Verfestigung unter dem Einfluß von Kohlensäure bei Wasserfreisetzung vor sich geht.

Der qualitativ hochwertige Portlandzement wird durch Brennen einer Mischung von Kalkstein, Ton oder Mergel und eisenhaltigen Abfallstoffen wie Hochofenschlacke hergestellt. Dieser Prozeß vollzieht sich in gigantischen Drehrohröfen von mehr als 100 m Länge bei etwa 1450 °C. Wichtige Bestandteile des Portlandzementes sind Di- und Tricalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminatferrit. Bei der Verfestigung bilden sich durch Reaktion mit Wasser Silikathydrate, die analog dem Silikatgel (im vorigen Abschnitt beschrieben) als elastische Gele die Zuschlagstoffe verkitten und eine steinharte Verfestigung bewirken.

Nachdem wir in der Versuchsreihe des vorigen Abschnittes bereits die unterschiedlichen Festigkeitseigenschaften der Gele je nach den Herstellungsbedingungen, insbesondere dem Wasserzusatz, studiert haben, wollen wir einige einfache Versuche zur Härtung von Beton durchführen.

Zunächst stellen wir uns eine einfache Form für die Herstellung vergleichbarer Zementriegel her, indem wir eine flache Zigarrenkiste durch Leisten in Streifen so unterteilen, daß gleichartige Formstücke von 1 bis 2 cm Durchmesser und einer der Breite der Schachtel entsprechenden Länge entstehen. In die einzelnen Zonen der Form geben wir nun folgende Mischungen:

1 Teil Portlandzement mit 1, 3, 5 bzw. 8 Teilen reinem Sand,

1 Teil Portlandzement mit 2 Teilen Sand und 2 Teilen Ziegelgrus,

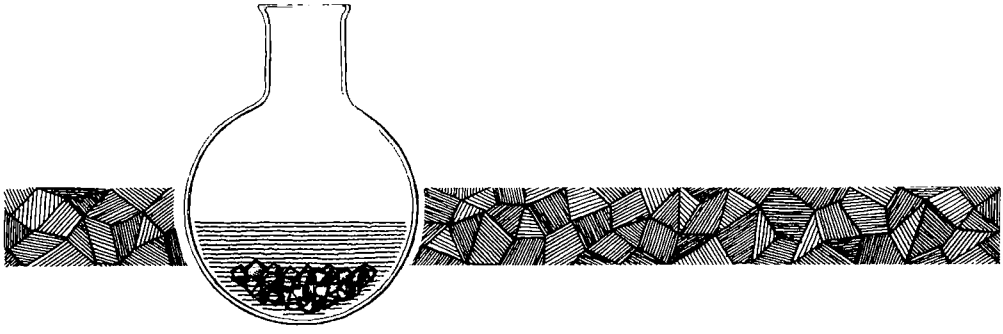
1 Teil Portlandzement mit 3 Teilen Sand und Einlegen von 2 Stahldrähten (alte Stricknadeln), die möglichst parallel an der linken und rechten Begrenzung der Form, aber noch im Beton liegen sollten.

Bevor wir die einzelnen Mischungen in die Formstreifen geben, rühren wir sie mit wenig Wasser sorgfältig so an, daß eine feuchte, aber noch krümelige Masse (erdfeucht) entsteht. Diese Masse tragen wir in die Formstreifen ein und stampfen sie mit einem Holzstab sorgfältig fest. Im Laufe der folgenden 2 Tage übersprühen wir den Zement mehrfach mit Wasser; ein Blumenzerstäuber oder eine feine Gießkanne eignet sich dazu. Die ausgehärteten Proben klopfen wir aus der Form heraus, lagern sie an den Enden auf 2 Stuhlkanten, wobei wir im Interesse einer größeren Genauigkeit jeweils Dreikantfeilen oder andere kantige Metallstücke in gleichem Abstand unterlegen. In der Mitte hängen wir an festen Drähten so lange zunehmend schwerere Gewichte an, bis der Bruch einsetzt. In weiteren Vergleichsversuchen probieren wir die Druckfestigkeit durch Schläge mit dem Hammer und einem feinen Meißel. Schließlich können wir auch Proben durch Variation des Wasserzusatzes oder Unterlassen des Befeuchtens während der Aushärtung herstellen. Im Ergebnis zeigt sich, daß Beton bei zu hoher Feuchtigkeit der Ausgangsmischung, aber auch bei Trockenheit während des Härtens, erheblich an Festigkeit einbüßt.

Wärme- und schalldämmender Gas- bzw. Schaumbeton wird durch Zusatz von Aluminium- oder Calciumcarbidpulver in die zähflüssige Betonmasse gewonnen. Die Gasblasen bewirken eine besonders feine Schäumung, wenn wir einen oberflächenaktiven Stoff – ein Feinwaschmittel – zusetzen.

Wir dürfen sicher sein, daß auch im Bauwesen die fortschreitende Chemisierung unserer Volkswirtschaft wesentlich zur künftigen Rationalisierung und Steigerung der Arbeitsproduktivität beitragen wird. Neben dem zuletzt erwähnten Schaumbeton zeichnen sich mit dem Einsatz von Schaumgläsern sowie der Verwendung von Leichtmetall- und besonders Plastbauteilen viele neuartige Möglichkeiten ab.

# 5. Metalle — Grundlage der Technik



## 5.1. Metalle und ihre Verbindungen

Metalle sind das Sinnbild der Technik. Fast alle Produktionsinstrumente vom einfachen Werkzeug bis zur automatisierten Maschine bestehen in ihren wesentlichen Teilen aus Metallen.

Von den einzigartigen Eigenschaften der Metalle, die von keinem anderen Werkstoff erreicht werden, wollen wir nur einige hervorheben: Metalle lassen sich gießen, schmieden, walzen, zu Drähten ausziehen, biegen, schweißen, löten, drehen, fräsen, bohren, sägen, hobeln. Durch Legieren von Metallen oder durch kleine Zusätze von Nichtmetallen lassen sich Werkstoffe herstellen, die den speziellsten Anforderungen genügen. Drehstähle, Sägeblätter, Bohrer können infolge ihrer Härte zur Bearbeitung von Metallen benutzt werden, Blatt- oder Schraubenfedern sind elastisch bei gleichermaßen großer Festigkeit. Zahnräder, Wellen, Schrauben und Muttern müssen besonders bruchfest sein, Drahtseile und Ketten zeichnen sich durch enorme Zugfestigkeit aus, und Kolben, Zylinder, Hochdruckkessel vertragen hohe Temperaturen, gewaltigen Überdruck sowie chemisch aggressive Stoffe.

Ohne Metalle gäbe es keine Elektrotechnik. Die gute Leitfähigkeit für den elektrischen Strom bildet eine charakteristische Eigenschaft aller »echten Metalle«.

Von den rund 90 chemischen Elementen, die in der Natur vorkommen, rechnen wir etwa 65 zu den Metallen. Einige Elemente, wie Antimon oder der »Halbleiter« Tellurium, stehen an der Grenze zwischen Metall und Nichtmetall.

Noch vor zwei Jahrzehnten besaß der größte Teil dieser metallischen Elemente keinerlei technische Bedeutung. Man begnügte sich mit den herkömmlichen, häufigen oder leicht gewinnbaren Metallen. Doch mit dem

Beginn des »Atomzeitalters«, dem Bau von Überschallflugzeugen und Weltraumraketen steigerten sich die Anforderungen an die metallischen Werkstoffe. Bereits am Anfang unseres Jahrhunderts hatten die Bedürfnisse der Flugzeugindustrie zur großtechnischen Produktion der Leichtmetalle Aluminium und Magnesium geführt. Die großartigen technischen Neuerungen unserer Tage haben die technische Gewinnung von vielen Metallen ausgelöst, die früher kaum dem Namen nach bekannt waren. Dazu gehören vor allem Titanium und Zirkonium, die auf der Erde sehr häufig sind, jedoch meist nicht als reine Erze, sondern verstreut in den Gesteinen vorkommen. Aber auch Beryllium, Hafnium, Indium, Niobium und andere »Raritäten« erlangen zunehmend technische Bedeutung.

Die Metalle Uranium und Thorium sind unentbehrliche Brennstoffe für Atomkernreaktoren, in denen heute schon tonnenweise das »Transuran« Plutonium gewonnen wird. Plutonium ist ein »künstliches Element«, ein Metall, das in der Natur praktisch nicht vorkommt. Durch Kernspaltung von 1 kg Plutonium wird etwa die gleiche Energie freigesetzt wie bei der Verbrennung von 2500 t Steinkohle oder bei der Explosion der gleichen Menge Trinitrotoluol!

Durch unseren Kampf an der Seite aller friedliebenden Menschen wollen wir dafür sorgen, daß die Vorschläge der Sowjetunion für eine allgemeine und vollständige Abrüstung verwirklicht werden und die angehäuften Plutoniumvorräte zur Erzeugung von Kernenergie für friedliche Zwecke zum Wohle der Menschheit Verwendung finden.

### 5.1.1. Einteilung der Metalle

Über Metalle und ihre Verbindungen ließe sich allein ein umfangreiches Experimentierbuch schreiben. Wenn wir in den folgenden Abschnitten versuchen, einige Eigenschaften der Metalle und Metallsalze in kleinen Experimenten zu studieren, so können wir bestenfalls einen vielseitigen, doch keinen systematischen oder gar vollständigen Überblick geben. Dabei interessieren uns besonders die Einteilung der Metalle in Gruppen und die wichtigsten Eigenschaften dieser Gruppen. Ferner wollen wir charakteristische Nachweisreaktionen zusammenstellen, mit denen wir die Anwesenheit eines bestimmten Metalls in einem Stoffgemisch feststellen können.

Für diese Versuche benötigen wir Proben

Tabelle 3
Vorproben auf einige Metalle

| Metallsalz | Färbung der Boraxperle bzw. Phosphorsalzperle in d. Oxydationsflamme | | in d. Reduktionsflamme | | Flammenfärbung | Lötrohrprobe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | kalt | heiß | kalt | heiß | | |
| Natriumsalze | | | | | gelb | |
| Calciumsalze | | | | | ziegelrot | weiß, unschmelzbare Masse |
| Bariumsalze | | | | | grün | weiß, umschmelzbare Masse |
| Eisensalze | gelblich | gelblich | grünlich | grünlich | — | graue Metallflitter (magnetisch) |
| Cobaltsalze | blau | blau | blau | blau | — | graue Metallflitter (magnetisch) |
| Nickelsalze | braun | gelb | grau | grau | — | graue Metallflitter (magnetisch) |
| Chromiumsalze | grün | grün | grün | grün | — | — |
| Kupfersalze | blau | grün-gelb | rotbraun | — | grün | rote Metallflitter |
| Mangansalze | violett | violett | farblos | farblos | — | — |

reiner oder legierter Metalle, die wir uns durch Sammeln alter Metallgegenstände leicht beschaffen können. Dreh- und Feilspäne verschiedener Art, Kupferdrahtreste, alte Nickel- und Silbermünzen, Aluminiumfolie und schadhafte verchromte Fahrradteile, Zinkblech aus verbrauchten Taschenlampenbatterien oder alten Dachrinnen, Blei aus Akkumulatorenplatten oder Kabelresten, Zinn aus »echten« Stanniolverschlüssen und Zinnfiguren, Wolfram aus Glühfäden durchgebrannter Lampen und Molybdänium aus den Halterungen der Glühdrähte oder den Gittern verbrauchter Radioröhren, Nickel aus den Anodenblechen dieser Röhren — es ließen sich zahlreiche weitere Beschaffungsmöglichkeiten für Metallproben anführen. Selbstverständlich brauchen wir immer nur sehr kleine Mengen der kostbaren »Nichteisenmetalle«. Wir wollen sie keineswegs horten, vielmehr sollten wir bei der Suche nach geeigneten Metallproben für unsere Versuche stets nach ungenutzten Schrottreserven Ausschau halten, um sie unserer Volkswirtschaft zur Verfügung zu stellen!

Neben diesen Metallproben verwenden wir auch Metallverbindungen, die wir — ebenso wie die übrigen Chemikalien — aus Drogerien, Apotheken, Chemikalienfachgeschäften usw. beziehen.

Die Einteilung der Metalle erfolgt in der Chemie nach der Stellung im Periodensystem der Elemente, das auf der Innenseite des Buchdeckels zu finden ist. Der Praktiker teilt außerdem in Schwermetalle und Leichtmetalle, edle und unedle Metalle, leicht- und schwerschmelzbare Metalle und nach anderen Gesichtspunkten ein.

Das Periodensystem enthält bekanntlich Haupt- und Nebengruppen von Elementen, die sich durch ähnliche chemische Eigenschaften auszeichnen und die in der Tabelle untereinander angeordnet sind. In der 1. Hauptgruppe finden sich die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium und in der 1. Nebengruppe die Metalle Kupfer, Silber und Gold. Die 2. Gruppe umfaßt in der Hauptgruppe die Erdalkalimetalle Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium und in der Nebengruppe die Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber. Die 3. Gruppe beginnt mit dem Nichtmetall Bor und wird durch die Erdmetalle Aluminium, Scandium, Yttrium, die 15 »Seltenen Erden« und das radioaktive Actinium fortgesetzt. Die zugehörige Nebengruppe enthält die wenig bekannten Metalle Gallium, Indium und Thallium. Bei der 4. und 5. Hauptgruppe weisen nur die letzten Glieder metallischen Charakter auf, und in der 6., 7. und 8. Hauptgruppe finden sich nur noch Nichtmetalle. Die Elemente der Nebengruppen sind jedoch auch in diesen Spalten des Periodensystems Metall. Besonders wichtig sind die sogenannten Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe, die drei Untergruppen umfaßt. Hier sind die Eisenmetalle und die Platinmetalle enthalten. Diese Gliederung kann durch die moderne Atomtheorie zwanglos erklärt werden. Danach unterscheiden sich die Elemente der Hauptgruppen durch die Besetzung der äußeren Elektronenschale (»Achterschale«), während bei den Nebengruppen die inneren d- und f-Elektronen aufgefüllt werden. Wir wollen uns im Experiment von den Eigenschaften dieser Gruppen und der zugehörigen individuellen Metalle überzeugen.

### 5.1.2. Die Alkalimetalle (1. Hauptgruppe)

Die Alkalimetalle sind chemisch sehr unedel und reagieren heftig mit Wasser, wobei sich starke Basen bilden. Salze der Alkalimetalle Natrium und Kalium haben wir bereits ausführlich kennengelernt.

Der analytische Nachweis dieser Metalle ist insofern schwierig, als die Alkalimetalle mit den gängigen Säuren keine unlöslichen Salze bilden, so daß Fällungsreaktionen nur mit komplizierten Reagenzien möglich sind. Auch charakteristische Farbreaktionen mit einfachen Reagenzien im gelösten oder festen Zustand sind nicht bekannt. Dafür liefern Natrium und Kalium Flammenfärbungen, die zu ihrem qualitativen Nachweis dienen.

*Nachweis von Kalium und Natrium.* In die nichtleuchtende Bunsenflamme halten wir ein Magnesiastäbchen, bis eine anfängliche Flammenfärbung verschwindet. Nun bringen wir an das Stäbchen eine Spur von Kochsalz und halten es wieder in die Flamme. Es tritt eine lebhafte gelbe Flammenfärbung auf. Da diese Färbung sehr intensiv ist und Natrium eine

beinahe allgegenwärtige Verunreinigung darstellt, überzeuge man sich bei der Prüfung durch Vergleiche mit reinen Natriumverbindungen, ob das Element nur als Verunreinigung oder als Hauptbestandteil vorliegt.

Kalium färbt die Flamme rotviolett. Da diese Färbung meist durch gleichzeitig anwesendes Natrium überdeckt wird, schaltet man das gelbe Licht durch ein blaues Filter (Cobaltglas oder blaue Transparentfolie) aus. Wir prüfen auf diese Weise einige Salze auf ihren Gehalt an Kalium.

Wer zufällig etwas Lithiumsalz besitzt, kann sich von der wundervollen Rotfärbung der Flamme durch dieses Element überzeugen.

### 5.1.3. Die Metalle der 1. Nebengruppe

Ganz im Gegensatz zu den Alkalimetallen sind Kupfer, Silber und Gold sehr edel. Sie besitzen nur eine geringe Affinität zum Sauerstoff, ihre Oxide lassen sich leicht reduzieren, und die Metalle kommen in der Natur auch (Gold sogar vorwiegend) in elementarer Form (»gediegen«) vor. Der edle Charakter nimmt in der genannten Reihenfolge zu. Für die übrigen Nebengruppen des Periodensystems gilt gleichfalls als Regel, daß mit steigender Ordnungszahl ein zunehmend edler Charakter beobachtet wird. Von verdünnten Säuren werden die Metalle der ersten Nebengruppe nicht angegriffen. Kupfer und Silber lösen sich jedoch in starker Salpetersäure und Gold in »Königswasser«, einer Mischung aus einem Teil Salpetersäure und drei Teilen Salzsäure.

Gemeinsame Eigenschaften der Alkalimetalle und der Kupfergruppe sind die Einwertigkeit sowie die hervorragende elektrische Leitfähigkeit. Allerdings gehen Kupfer und Silber auch zweiwertige, Gold sogar dreiwertige Verbindungen ein.

Einige Eigenschaften und Nachweisreaktionen studieren wir in folgenden Versuchen.

*Oxydation und Reduktion von Kupfer.* In die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners halten wir mit einer Pinzette ein Stück Kupferdraht oder -blech. Das Kupfer wird rasch oxydiert, und es erscheinen zuerst Anlauffarben dünner Schichten. Später färbt sich die Kupferoberfläche durch eine Schicht von zweiwertigem Kupferoxid (CuO) schwarz. Eine dünne Schicht von rotem einwertigem Oxid ($Cu_2O$) bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und ist deshalb stets auf dem Kupfer vorhanden.

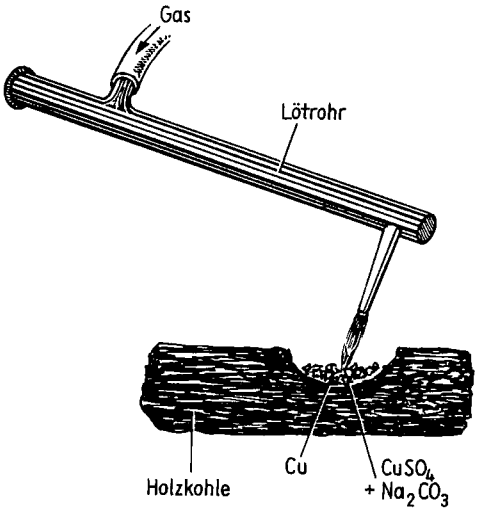
Halten wir das oxydierte Kupfer in die Reduktionszone der Bunsenflamme (oberer Teil des Kegels), so wird das Oxid durch Wasserstoff reduziert, und wir beobachten die rote Farbe des Metalls.

Flüchtige Kupferverbindungen färben die Flamme grün. Das erkennen wir sehr deutlich, wenn ein Kupferdraht in Salzsäure getaucht und anschließend in die nichtleuchtende Flamme gebracht wird. Es hat sich etwas flüchtiges Kupferchlorid ($CuCl_2$) gebildet.

Ein dünner Kupferdraht schmilzt in der nichtleuchtenden Bunsenflamme bei 1084 °C. Um größere Kupferstücke auf diese Temperatur zu erhitzen, muß man ein Gebläse benutzen.

Ein beliebiges Kupfersalz kann beim Schmelzen mit Soda auf einem Stück Holzkohle im Lötrohr leicht zu metallischem Kupfer reduziert werden. Wir mischen dazu sehr wenig entwässertes Kupfersulfat (Vorsicht, Gift!) mit der dreifachen Menge wasserfreier Soda und bringen das Gemisch in eine Höhlung von einem Stück Holzkohle. (Beide Salze entwässern wir vorher getrennt für sich durch Ausglühen der wasserhaltigen Kristalle in schwerschmelzbaren Reagenzgläsern oder im Porzellantiegel über der Bunsenflamme.) Nun richten wir die Reduktionsflamme des Lötrohres auf das Gemisch (Abb. 5. 1.). Einige Zeit lassen wir es erkalten und finden in der Grube der Holzkohle rötliche Flitter von metallischem Kupfer.

*Nachweis von Kupfer in Legierungen.* Einen Hinweis auf das Vorhandensein von Kupfer gibt bereits die Farbe. Rote und gelbe Töne machen die Anwesenheit von Kupfer wahrscheinlich. Allerdings sind z. B. Silber-Kupfer-Legierungen selbst bei einem hohen Gehalt an Kupfer noch silbern gefärbt. Alte Silbermünzen enthalten 10 bis 75% Kupfer! Eine weitere »Vorprobe« führen wir durch, indem wir das Metall mit einem Tropfen Salpetersäure betupfen. Bei Anwesenheit von Kupfer zeigt sich nach dem Eintrocknen




5.1. Reduktion von Kupfersulfat an der Lötrohrflamme

meist ein grüner Rand von Kupfernitrat, doch gibt Nickel eine ähnliche Reaktion. Als nächstes untersuchen wir die »Boraxperle«. Ein Magnesiastäbchen wird in der nichtleuchtenden Flamme erhitzt und heiß in Borax getaucht. Das haftengebliebene Salz wird zu einer glasklaren Perle zusammengeschmolzen. Diese Perle bringen wir heiß an eine Spur einer Kupferverbindung, z. B. an die Nitratkruste der vorigen Probe. Nach einigem Erhitzen in der Oxydationsflamme färbt sich die Perle grün und nimmt beim Erkalten eine blaue Farbe an, während sich die Nickelperle braun färbt.

Zum endgültigen Nachweis von Kupfer lösen wir etwas Metall in Salpetersäure auf. Wie bei allen analytischen Reaktionen wollen wir uns daran gewöhnen, möglichst wenig Substanz zu verwenden. Ein stecknadelkopfgroßes Stück genügt völlig.

Wir übergießen das Metall im Reagenzglas mit Salpetersäure. Es löst sich im allgemeinen unter Bildung giftiger rotbrauner Schwaden von Stickoxiden. Wir führen die Auflösung daher unbedingt im Freien oder unter dem Abzug durch.

Wenn sich die Lösung blaugrün färbt, ist die Anwesenheit von Kupfer wahrscheinlich. Um sicherzugehen, verdünnen wir mit destilliertem Wasser und teilen die Lösung. Zur ersten Portion fügen wir tropfenweise Ammoniumhydroxid zu. Bei Anwesenheit von Kupfer fällt zunächst Kupferhydroxid $Cu(OH)_2$ aus, das sich in überschüssigem Ammoniumhydroxid mit tiefblauer Farbe löst. Bei rascher Zugabe des Salmiakgeistes wird kein Niederschlag beobachtet, sondern es zeigt sich sofort die blaue Farbe.

$$Cu^{++} + 2\ NH_4OH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2\ NH_4^+$$

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4\ H_2O$$

Bei dieser Reaktion hat sich Tetramminkupfer(II)-hydroxid gebildet. Es ist ein weiteres Beispiel einer komplexen Verbindung. Zum Verständnis dieser Erscheinung müssen wir uns vorstellen, daß sich vier $NH_3$-Gruppen rings um das Cu-Ion herum anlagern und mit diesem zusammen ein einziges großes Kation bilden, das sich dann seinerseits mit den OH-Ionen verbindet.

Solche Komplexe können sehr stabil sein. Unsere Lösung liefert, wenn nur Kupfer zugegen ist, mit NaOH keinen Niederschlag, dagegen fällt mit $H_2S$-Wasser braunschwarzes Kupfersulfid aus.

Zur zweiten Portion der aufgelösten Metallprobe geben wir etwas gelöstes gelbes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(II) — Vorsicht, Gift!). Entsteht ein rotbrauner Niederschlag, ist das Vorhandensein von Kupfer belegt.

Bei allen analytischen Nachweisreaktionen ist natürlich die Frage zu stellen, ob sie eindeutig sind. So treten beispielsweise bei Anwesenheit von Nickel nach Zusatz von Ammoniak ähnliche Färbungen auf wie bei Kupfer. Bei Anwesenheit von Eisen können dagegen beide Reaktionen undeutlich werden. Zum eindeutigen Nachweis von Kupfer ist daher eine übereinstimmende Aussage aller Vorproben und Reaktionen erforderlich. Liegen dagegen Störungen durch Eisen vor, so ist unter Umständen eine chemische Trennung der Metalle erforderlich.

Wir weisen noch darauf hin, daß Kupfersalze — ebenso wie viele andere Schwermetallsalze — giftig sind. Kupfersulfat wirkt gelöst als Brechmittel; es wird daher vor Einsetzen einer Giftwirkung wieder ausgeschieden.

*Versuche mit Silber.* Für unsere Experimente brauchen wir häufig Silbernitratlösung als Reagens zum Nachweis von Salzsäure

oder Chloriden. Da Silbernitrat schwer zu beschaffen ist, wollen wir eine kleine Menge durch Auflösen von einem Stück eines alten Silbergegenstandes selbst herstellen (Silbermünze, abgebrochener Löffelstiel, zerbrochenes Schmuckstück oder Stück einer Kette). Silbergegenstände bestehen jedoch nicht aus dem reinen Metall, sondern aus Legierungen, die meist Kupfer als zweiten Bestandteil enthalten. Es verleiht dem Metall eine größere Härte und dient bei höheren Anteilen zur Streckung. Um reines Silbernitrat zu erhalten, müssen wir daher die beiden Metalle voneinander scheiden, dabei lernen wir zugleich ein Beispiel für eine chemische Trennung zweier Metalle kennen.

Wir lösen das Silber zunächst in reichlich Salpetersäure auf, die wir etwa 1 : 1 mit Wasser verdünnt haben. Dabei entwickeln sich große Mengen nitroser Gase. (Im Freien oder unter dem Abzug durchführen. Die Gase nicht einatmen!) Zur vollständigen Auflösung erwärmen wir leicht, sobald die Reaktion schwächer wird. Durch die Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Lösung blaugrün. Die fertige Lösung verdünnen wir mit der dreifachen Menge destillierten Wassers und filtrieren in ein Becherglas.

Inzwischen haben wir eine starke Lösung von Kochsalz in destilliertem Wasser bereitet, die wir zur salpetersauren Lösung geben, bis keine Niederschlagsflocken mehr gebildet werden. Wir erhitzen die Flüssigkeit 10 Minuten auf dem Wasserbad, damit sich der sehr feinverteilte Niederschlag verfestigt und größere Flocken ausfallen. Diese Flocken bestehen aus Silberchlorid, von dem nur 1,5 mg in 1 l Wasser löslich sind. Den Niederschlag trennen wir durch Filtrieren von der kupferhaltigen Lösung ab und spülen mit angewärmtem destilliertem Wasser reichlich nach. Das durchlaufende Spülwasser darf zum Schluß mit Ammoniak keine Blaufärbung mehr liefern!

Nun reduzieren wir das Silberchlorid zu reinem metallischem Silber, indem wir den Niederschlag zusammen mit der doppelten Gewichtsmenge Zink- oder Aluminiumstückchen in ein Becherglas geben und verdünnte (10%ige) Salzsäure darübergießen. Das Zink oder Aluminium löst sich unter Wasserstoffentwicklung auf, wobei gleichzeitig das Silberchlorid zu grauem metallischem Pulver reduziert wird. Dieses Pulver trennen wir erneut durch Filtrieren ab und lösen es (im Freien oder unter dem Abzug!) in reiner Salpetersäure. Die Säure darf nicht mit Salzsäure verunreinigt sein, da sich sonst sofort wieder unlösliches Silberchlorid bildet. Wir verdünnen mit destilliertem Wasser und dampfen ein (Vorsicht, nitrose Gase!). Festes Silbernitrat bleibt zurück. Wir können aber auch die salpetersaure Lösung selbst als Reagens verwenden und aufbewahren. Bei allen Nachweisreaktionen genügt eine sehr stark verdünnte Lösung, doch ist zum Verdünnen stets destilliertes Wasser zu verwenden, denn Leitungswasser enthält Spuren von Chloriden und gibt mit Silbernitratlösung daher eine Trübung (nachprüfen!).

Festes Silbernitrat und starke Lösungen wirken ätzend; das Salz wurde daher früher auch »Höllenstein« genannt. Starke Lösungen hinterlassen auf der Haut schwarze Flekken, die nur sehr schwer zu entfernen sind und durch Reduktion des Salzes zu feinverteiltem Silber entstehen. Mit einem kleinen Teil der Silbernitratlösung führen wir folgende Reaktion durch:

Zusatz von HCl- oder NaCl-Lösung fällt wieder käsige Flocken von Silberchlorid aus. Diese Reaktion dient zum Nachweis von Silber oder, umgekehrt, zum Nachweis von Chloridionen. Außer Silber bilden nur einwertiges Quecksilber und Blei unlösliche bzw. schwerlösliche Chloride. Die Identität von Silber wird durch Zugabe von reichlich Salmiakgeist festgestellt. Silberchlorid löst sich darin unter Bildung des komplexen Diamminsilberchlorids völlig auf, während Niederschläge von Blei- oder Quecksilberchlorid bestehenbleiben.

Zu einem anderen Teil der Silbernitratlösung geben wir einige ml Kaliumpyrochromatlösung (Vorsicht, Gift!). Wenn die Lösung sauer war, neutralisieren wir vorher mit verdünnter Natronlauge. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Silberchromat, der gleichfalls zum Nachweis von Silber dienen kann.

Um Silber in beliebigen Metallproben nachzuweisen, feilen wir an einer unauffälligen Stelle eine winzige Menge des Metalls ab und lösen in chloridfreier Salpetersäure. Ent-

steht dabei bereits ein Niederschlag oder eine Trübung, so war entweder die Salpetersäure unrein, oder die Probe enthielt Zinn, Antimon oder Bismut. Mit der Lösung führen wir die beiden, auf S. 111 beschriebenen Nachweisreaktionen durch.

Ebenso wie beim Kupfernachweis können sich hier bei gleichzeitiger Anwesenheit bestimmter Metalle Schwierigkeiten ergeben. Enthält die Probe beispielsweise Blei, Quecksilber, Aluminium oder Zink, löst sich der Silberchloridniederschlag in Ammoniak nicht vollständig. Der Analytiker in der Praxis muß dann wieder chemische Trennungen vornehmen.

Bei Zusatz von $H_2S$-Wasser fällt aus Silbersalzlösungen ein schwarzes Sulfid aus. Es bildet sich auch, wenn Silber einer Atmosphäre ausgesetzt ist, die Spuren von Schwefelverbindungen enthält. Das ist beispielsweise in der Luft von Industriegegenden sowie in Küchen als Folge des Gebrauchs von Stadtgas der Fall. Silbergegenstände färben sich daher mit der Zeit braun bis schwarz. Mit verdünnten Säuren, Salmiakgeist oder käuflichen Silberputzmitteln kann dieser störende Überzug beseitigt werden.

*Der Grundvorgang der Fotografie.* In einem mäßig dunklen Raum fällen wir etwas Silberchlorid aus, erwärmen leicht, damit sich der Niederschlag zusammenballt, und filtrieren, wobei wir das Silberchlorid mit einem Spatel möglichst gleichmäßig auf dem Filter ausbreiten. Statt dessen können wir auch eine Silberchlorid-Aufschwemmung mit warmer Gelatinelösung verrühren bzw. den Brei auf einem glatten Karton oder einer Glasplatte ausstreichen. Nun legen wir auf das Filter bzw. auf die Platte ein passend geschnittenes Stück schwarzes Papier, das einen Teil des Überzugs abdunkelt, und setzen das Ganze einige Zeit (etwa 1 Stunde) dem Sonnenlicht aus. Nach dieser Zeit betrachten wir die Schicht im mäßig dunklen Raum. An den Stellen, wo das Licht einwirken konnte, hat das Salz eine violette Farbe angenommen. Durch die Wirkung des Lichtes ist etwas Silberchlorid zersetzt worden, und es haben sich an diesen Stellen Keime von elementarem Silber gebildet.

In einem zweiten Versuch geben wir zu etwas Silberchlorid eine Lösung von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$. Der Niederschlag löst sich rasch auf, wobei ein Komplexsalz gebildet wird:

$$AgCl + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

In der Fotografie benutzt man Silberchlorid hauptsächlich für lichtempfindliche Papiere. Filme und Platten werden dagegen mit Silberbromid und Silberjodid überzogen, denn diese Salze sind viel lichtempfindlicher als das Silberchlorid. Die belichteten Schichten behandelt man mit reduzierenden Stoffen (Entwickler). Die Stellen, an denen sich durch Lichteinwirkung bereits Keime gebildet hatten, werden dabei vorzugsweise zu metallischem Silber reduziert. Das überschüssige Silbersalz wird anschließend mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (Fixiersalz) herausgelöst. Das Bild bleibt danach auch bei Lichteinwirkung bestehen.

Von einigen entwickelten Fotoplatten können wir mit wenig halbkonzentrierter Salpetersäure das Silber herunterlösen und, wie oben beschrieben, in der Lösung Silber nachweisen.

*Die Proben des Goldschmieds.* Zur raschen Prüfung von Gold- und Silberwaren auf Echtheit führen Goldschmiede sogenannte Stichproben durch. Der Gegenstand wird zunächst an einer unauffälligen Stelle oberflächlich abgefeilt, um dünne Silber- oder Goldbezüge zu entfernen. Dann zieht man diese Stelle über einen schmalen Goldprüfstein, auf dem ein Metallstrich zurückbleibt. Die Goldprüfsteine bestehen aus einer schwarzen Schieferart. Wir können aber auch ein Stück gewöhnlichen Schiefers verwenden, das wir mit Salpetersäure reinigen, oder eine rauhe Porzellanscherbe, auf der die Striche freilich nicht so deutlich zu erkennen sind.

Zur Prüfung auf Silber stellen wir uns aus gleichen Gewichtsteilen von reiner Salpetersäure und Kaliumpyrochromat (Vorsicht, Gift!) die »Probiersäure« her. Enthält der Prüfling mehr als 300/1000 Teile Silber, so färbt sich der Strich an der betupften Stelle rot, da sich Silberchromat bildet. Aus den Farbabstufungen läßt sich mit genügender Übung auch der ungefähre Silbergehalt erkennen.

Goldstriche betupfen wir mit 30%iger Salpetersäure. Bleibt der Strich bestehen, so ist

der Goldgehalt erwiesen, denn Messing oder Bronze werden von der Säure gelöst. Genauere Schätzungen des Goldgehaltes sind mit abgestuften Säurekonzentrationen möglich.

Beim Betupfen mit Silbernitratlösung verändern sich die Goldgegenstände nicht, während auf Messing und anderen unedlen Metallen Silber abgeschieden wird. Dieses unterschiedliche Verhalten kommt zustande, weil die unedleren Metalle das edlere Silber reduzieren, d. h., aus der Lösung verdrängen.

Größere Goldgegenstände erkennt man auch an ihrem hohen Gewicht, denn die Dichte des Goldes ist mit 19,3 g/cm³ zweieinhalbmal so groß wie die Dichte von Messing.

### 5.1.4. Die Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe)

Von den Elementen dieser Gruppe besitzen nur Magnesium und Calcium größere Bedeutung. Während metallisches Calcium an feuchter Luft oder mit Wasser heftig reagiert, überzieht sich Magnesium mit einer Oxidschicht, die vor weiterem Angriff schützt. Durch geeignete Legierungszusätze kann die Beständigkeit des Magnesiums noch erhöht werden, so daß wetterbeanspruchte Teile (Flugzeugtragflächen usw.), ja sogar die Kolben von Verbrennungsmotoren aus Magnesiumlegierungen gefertigt werden können. Die wichtigsten Magnesiumlegierungen sind unter dem Namen Elektron bekannt. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Legierungen, die rund 90% Magnesium und wechselnde Mengen von Mangan, Aluminium, Zink oder anderen Bestandteilen enthalten. Elektronfeilspäne eignen sich für die meisten Versuche ebenso wie das reine Metall.

*Eigenschaften und Nachweis von Magnesium.* Etwas Magnesiumband oder einen Elektrondrehspan halten wir mit einer Tiegelzange vorsichtig in die Bunsenflamme. Oberhalb von 500 °C entzündet sich das Metall und brennt mit außerordentlich heller, grellweißer Flamme ab. Wir schützen die Augen durch eine dunkle Brille oder ein Farbglas vor der Einwirkung des intensiven Lichtes! Dabei bildet sich feinverteiltes Magnesiumoxid, das als weißer Nebel einige Zeit in der Luft schwebt und sich später in der Umgebung absetzt.

Ein harmloses Blitzlicht können wir erzeugen, indem wir etwas Magnesiumpulver in das offene Ende eines mindestens 60 cm langen Glasrohres füllen und durch Blasen in das andere Ende des Rohres rasch in die nichtleuchtende Bunsenflamme befördern. Dabei werfen Gegenstände selbst auf sonnenbeschienene Flächen einen scharfen Schatten; ein weiterer Beweis für die außerordentliche Helligkeit der Magnesiumflamme. Sie wird durch die hohe Temperatur von mehr als 2000 °C hervorgerufen, bei der das gebildete Magnesiumoxid intensiv strahlt. Die hohe Temperatur erklärt sich aus dem Fehlen gasförmiger Verbrennungsprodukte, die bei anderen Verbrennungsvorgängen die Wärme rasch zerstreuen.

Magnesium reagiert auch mit festen Oxydationsmitteln sehr heftig, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht:

In einer Reibschale pulverisieren wir eine bohnengroße Menge von Kaliumpermanganat und schütten das Pulver auf ein Blatt Papier. Nun vermischen wir mit der anderthalbfachen Volumenmenge Magnesiumpulver. Obwohl diese Mischung – ganz im Gegensatz zu Gemengen von Magnesiumpulver mit anderen Oxydationsmitteln – kaum schlagempfindlich ist, führen wir das Rühren sicherheitshalber mit einer Gänsefeder durch. Das fertige Gemisch füllen wir in ein Tütchen, das wir durch leichtes Zusammendrehen des Papiers verschließen. Im Freien entzünden wir nun ein kleines Feuer aus Papier und etwas Reisig an sicherer Stelle (!) und halten das an einen 2 m langen Stock gebundene Tütchen in die Flamme. Nach kurzer Zeit erfolgt eine dumpfe Detonation. Bei dem Versuch ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen. Die angegebenen Mengen sind auf keinen Fall zu überschreiten! Durch umherspritzendes Kaliumpermanganat zeigen sich in der Umgebung in Gegenwart von Feuchtigkeit (zum Beispiel auf Schnee) nach einiger Zeit violette Flecke. Wir warnen hier ausdrücklich davor, andere Feuerwerksmischungen auf eigene Faust zu probieren. Leichtsinnige Knallereien haben mit ernsthaften chemischen Versuchen wirklich nichts gemein.

Gegenstände aus Elektron erkennen wir an

der mattgrauen Farbe und an ihrem geringen Gewicht. Zur Dichtebestimmung tauchen wir den Gegenstand in einen teilweise mit Wasser gefüllten Meßzylinder und bestimmen aus dem Anstieg des Wasserstandes das Volumen. Dividieren wir die Masse durch den Rauminhalt, so erhalten wir die Dichte. Sie beträgt für reines Magnesium nur 1,74 g/cm³, während Aluminium mit der Dichte 2,7 g/cm³ etwa um 40% schwerer ist. Eine weitere Vorprobe auf Magnesium besteht im Abfeilen von Spänen und in ihrer Untersuchung in der Flamme.

Zum chemischen Nachweis von Magnesium lösen wir ein sehr kleines Metallstückchen in Salzsäure auf. Wir verdünnen auf die Hälfte mit Wasser und geben portionsweise zur Neutralisation starken Salmiakgeist hinzu. Dabei bilden sich dichte Nebel von Ammoniumchlorid. Bleibt ein Niederschlag bestehen, fügen wir noch etwas konzentrierte Ammoniumchloridlösung hinzu. Wenn sich auch darin nicht alles löst, stammt der Niederschlag von anderen Metallen und wird abfiltriert. Im klaren Filtrat weisen wir Magnesium durch Zugabe einer konzentrierten Lösung von Natriumhydrogenphosphat nach, die wir uns vorher bereitet haben. Bei Gegenwart von Magnesium fällt sofort oder nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von Magnesium - Ammonium - Phosphat $Mg(NH_4)PO_4$ aus. Ist die Lösung auch nach einigen Stunden noch klar, so enthielt die Probe kein Magnesium, doch prüfen wir sicherheitshalber mit etwas Magnesiumsalz, ob die Versuchsbedingungen richtig gewählt wurden.

*Nachweis von Calcium.* Calcium begegnet uns ausschließlich in Form von Verbindungen. Neben dem Calciumgehalt der silikatischen Gesteine sind besonders die riesigen Lagerstätten von »kohlensaurem Kalk« $CaCO_3$ und von Gips $CaSO_4$ zu erwähnen. Zum Nachweis von Calcium gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Stoffes etwas gelöstes Ammoniumoxalat (Ammoniumethandiat) oder ein anderes Salz der Oxalsäure (Ethandisäure). (Vorsicht, Oxalsäure und ihre Salze sind Gifte der Abteilung 2!). Es fällt weißes Calciumoxalat aus, das von Essigsäure nicht aufgelöst wird. Calciumhaltige Verbindungen erzeugen nach Betupfen mit Salzsäure eine ziegelrote Flammenfärbung. Der Analytiker untersucht dieses Licht zum eindeutigen Nachweis mit einem Spektrometer, in dem eine rote Zwillingslinie und eine grüne Spektrallinie sichtbar werden.

### 5.1.5. Die Metalle der 2. Nebengruppe

Von den Metallen der 2. Nebengruppe besprechen wir hier nur das Zink. Obwohl Zink unedler als Eisen ist, besitzt es eine größere Witterungsbeständigkeit, da es sich spontan mit einer Schutzschicht überzieht. Von verdünnten Säuren wird Zink dagegen sehr leicht gelöst. Die Dichte des Zinks beträgt 7 g/cm³, der Schmelzpunkt von reinem Zink liegt bei 419 °C, und der Siedepunkt ist mit 906 °C so niedrig, daß das Metall schon in der heißen Bunsenflamme verdampft werden kann. Früher wurden aus Zink Dachrinnen, Wassertonnen, Badewannen usw. gefertigt, doch haben Plaste das wertvolle Metall fast vollständig aus diesen Anwendungsbereichen verdrängt. Dagegen wird Zink nach wie vor in großem Umfang für Spritzgußteile verwendet. So bestehen Türklinken und Verzierungen von Personenkraftwagen (z. B. »Wartburg«) aus vernickeltem Zinkspritzguß. Fefner wird Zink für die metallischen Elektroden der Trockenelemente in Taschenlampen- und Anodenbatterien benötigt. Von seinen Legierungen ist das Messing am bekanntesten. Es enthält neben Kupfer 18 bis 50% Zink. Schließlich ist als Zinkverbindung das Oxid ZnO zu erwähnen, das als Zinkweiß eine bekannte Malerfarbe darstellt.

*Versuche mit Zink.* Auf einer Holzkohle erhitzen wir wenig Zink in der oxydierenden, d. h. unter kräftiger Luftzufuhr angefachten Flamme des Lötrohres. Das Metall schmilzt und verdampft bei höherer Temperatur. Gleichzeitig beginnt es jedoch mit bläulichweißer Flamme zu brennen. In der Umgebung schlägt sich Zinkoxid nieder, das in der Hitze gelb, in kaltem Zustand weiß aussieht. Zur Prüfung auf Zink lösen wir eine Metallprobe in Salzsäure, verdünnen und neutralisieren mit Natronlauge, die wir in Portionen vorsichtig hinzugeben. (Vorsicht, Ätzgefahr!) Es bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von Zinkhydroxid $Zn(OH)_2$, der sich in über-

schüssiger Lauge wieder löst. Dabei bildet sich Natriumzinkat $Na[Zn(OH)_3]$. Man kann diese Verbindung als das Natriumsalz der »Zinksäure« auffassen. Andererseits bildet das Zink mit Säuren Salze, in denen es als Kation auftritt. Es vermag sowohl Kationen als auch Anionen bzw. sowohl Säuren als auch Basen zu bilden. Wenn wir zu dem Zinkhydroxidniederschlag verdünnte Salzsäure zusetzen, so löst es sich darin gleichfalls auf, wobei Zinkchlorid entsteht.

Hydroxide mit einem derartigen Doppelcharakter werden »amphotere Hydroxide« genannt. Ähnlich verhält sich beispielsweise Aluminiumhydroxid.

Zum Nachweis von Zink fällen wir aus einer zinkhaltigen Lösung mit NaOH das Hydroxid aus, filtrieren den Niederschlag ab und erhitzen ihn auf der Kohle nach Zusatz von einem Tropfen sehr stark (!) verdünnter Cobaltchlorid- (oder Cobaltnitrat-)Lösung mit dem Lötrohr bis zum Glühen. Zink erkennt man an einer Grünfärbung, die durch ein gemischtes Cobalt-Zink-Oxid hervorgerufen wird (Rinmanns Grün).

Einfacher ist folgendes Verfahren durchzuführen: In die zu prüfende Lösung werden einige Tropfen Cobaltsalzlösung gegeben. Dann tauchen wir einen Streifen Filtrierpapier ein, lassen die aufgesaugte Lösung eintrocknen, verbrennen den Streifen in der nichtleuchtenden Bunsenflamme und glühen die Asche einige Zeit. Bei Anwesenheit von Zink tritt wiederum die grüne Farbe auf. Auch bei dieser Nachweisreaktion sind Störungen möglich, wenn bestimmte andere Elemente zugegen sind. So liefert Aluminium mit Cobalt eine Blaufärbung, die manchmal von der Grünfärbung durch gleichzeitig anwesendes Zink unterschieden werden kann. Die Asche weist dann grüne und blaue Stellen auf.

### 5.1.6. Die Erdmetalle (3. Hauptgruppe)

Wir können uns hier auf das Aluminium beschränken, da es — außer dem Nichtmetall Bor — als einziges der insgesamt 19 Metalle dieser Gruppe eine wesentliche praktische Bedeutung besitzt. Eine Besonderheit der 3. Gruppe sind die »Seltenen Erden«, 15 Metalle, die in ein einziges Kästchen des Periodensystems eingeordnet werden. Die chemischen Eigenschaften dieser Gruppe von Metallen unterscheiden sich wenig, da die Elektronenhülle ihrer Atome durch nachträglichen Einbau von Elektronen in die »innere« 4 f-Schale aufgefüllt wird. Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften sind die Seltenen Erden mit Recht der Schrecken des Analytikers. Die Erdmetalle gehen vorwiegend dreiwertige Verbindungen ein, sie sind chemisch ziemlich unedel, doch kann eine Oxidschicht vor dem Angriff des Sauerstoffs und anderer korrodierender Medien schützen.

*Aluminium — das bedeutendste Leichtmetall.* Ein Streifen Aluminiumblech oder ein Aluminiumdraht wird in die nichtleuchtende Bunsenflamme gehalten: Das Metall überzieht sich mit einer dichten Schicht von Aluminiumoxid ($Al_2O_3$). Aluminium selbst schmilzt bei 658 °C, es tropft jedoch nicht ab, da es von der Oxidschicht zusammengehalten wird.

Aluminiumoxid schmilzt erst bei 2700 °C im Knallgasgebläse oder im elektrischen Lichtbogen. Geschmolzenes Aluminiumoxid besitzt eine große Härte. Als synthetischer »Korund« dient es zur Herstellung von Lagersteinen für Uhren. Unreiner Korund wird als Schleifmittel (Schmirgel) benutzt. Rubin und Saphir sind Edelsteine, die aus Aluminiumoxid und Spuren färbender Zusätze (Chromium-, Cobalt-, Titanoxide) bestehen. Man kann sie heute in höchster Vollkommenheit synthetisch herstellen. Das wird in einer besonderen Abteilung des Chemiekombinats in Bitterfeld durchgeführt.

Als grauweißes Pulver erhalten wir Aluminiumoxid, wenn wir ein Stück Aluminiumfolie (Silberpapier) in die Flamme halten. Die Folie wird unter Aufglimmen völlig oxydiert. Feines Aluminiumpulver (als Silber- oder Goldbronze zum Anstreichen von Ofenrohren erhältlich) entzündet sich, wenn es in die Flamme geblasen wird, und liefert einen Funkenregen.

Um das Metall zu schmelzen, geben wir ein Stück Aluminium in einen kleinen Porzellantiegel, den wir mit dem Deckel verschließen, um die Oxydation herabzusetzen. Wir erhitzen mit der heißesten Bunsenflamme, am besten aber in dem in Abschnitt 5.2.2. beschriebenen Tiegelglühofen. Wenn wir das ge-

schmolzene Metall während des Erstarrens mit einem Eisendraht kräftig umrühren, bildet sich Aluminiumgrieß, der in der Metallurgie zur Reduktion von Metalloxiden Verwendung findet.

Zum Nachweis von Aluminium lösen wir eine kleine Menge des zu prüfenden Metalls auf. Das ist jedoch gar nicht so einfach; denn die stets vorhandene Oxidschicht schützt weitgehend vor dem Angriff verdünnter Säuren. Auch von konzentrierter Salpetersäure, in der sich die meisten Metalle lösen, wird Aluminium fast nicht angegriffen, da die Oxidschicht infolge der oxydierenden Wirkung von Salpetersäure noch verstärkt wird (Nachprüfen!). Übergießen wir Aluminiumfeilspäne mit konzentrierter Salzsäure, so bemerken wir gleichfalls zunächst keine Reaktion. Erst nach einiger Zeit beginnt die Auflösung des Metalls zu Aluminiumchlorid unter Bildung von Wasserstoff. Da die Reaktion exotherm verläuft, erhitzt sich die Mischung, dadurch steigt das Tempo der Auflösung weiter an. Der Inhalt des Gläschens kann schließlich zum Sieden und Schäumen kommen.

Vorsicht! Stets nur geringe Mengen verwenden! Wegen der Gefahr von Säurespritzern Abstand halten und Schutzbrille tragen!

Mit der verdünnten Lösung führen wir die folgenden Reaktionen durch: Bei Zusatz von verdünnter Natronlauge fällt gelatinöses, farbloses Aluminiumhydroxid aus:

$$AlCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow 3\,NaCl + Al(OH)_3$$

Bei weiterem Zusatz konzentrierter Natronlauge bildet sich lösliches Natriumaluminat:

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$$

Salmiakgeist fällt gleichfalls Aluminiumhydroxid aus, doch löst sich der Niederschlag nicht in überschüssigem Salmiakgeist, während Zinkhydroxid komplex gelöst wird.

Etwas Aluminiumhydroxid wird abfiltriert. Das Filter mit dem Niederschlag lassen wir zunächst weitgehend trocknen und erhitzen das Pulver anschließend auf der Kohle vor dem Lötrohr. Aluminiumhydroxid spaltet dabei Wasser ab und geht in das Oxid über, das in der Hitze grellweiß leuchtet. Wir lassen das Oxid etwas abkühlen und befeuchten es mit einem Tröpfchen stark verdünnter Cobaltsalzlösung. Wenn nochmals einige Zeit im Lötrohr geglüht wird, färbt sich die Masse durch Cobaltaluminat blau (Thénards Blau).

Ähnlich wie beim Zink können wir den Nachweis auch abwandeln, indem wir Cobaltnitrat oder Cobaltchlorid direkt zur Lösung geben, einen Streifen Filtrierpapier vollsaugen lassen und die Asche des Streifens kräftig glühen. Wer entgegen der Empfehlung »geleimtes« Schreibpapier hierfür benutzt, erhält in fast allen Fällen eine positive Reaktion, da Aluminiumverbindungen allgemein bei der Imprägnation von Papier verwendet werden.

### 5.1.7. Die Kohlenstoffgruppe (4. Hauptgruppe)

Die *3. Nebengruppe* überspringen wir, da sie nur »Raritäten« enthält, von denen Gallium, und Indium allerdings für die Halbleitertechnik sehr bedeutungsvoll sind. Auch die in neuester Zeit im Kommen befindlichen Metalle der *4. Nebengruppe* — beispielsweise Titanium — müssen wir auslassen, da sie für uns vorläufig kaum zu beschaffen sind.

Um nicht gänzlich auf seltene Elemente zu verzichten, wollen wir dem Halbleiterwerkstoff Germanium einige kleine Versuche widmen. Germanium ist ein Element, das an der Grenze zwischen Metall und Nichtmetall steht. Demzufolge ist es auch ein sogenannter Halbleiter, und gerade dieser Eigenschaft hat es seine heutige Bedeutung zu verdanken. Kleine, speziell vorbehandelte Germaniumstückchen werden in »Germaniumdioden« zur Gleichrichtung elektrischer Ströme und in »Transistoren« als Verstärker für Ströme und Spannungen benutzt. Von RFT-Vertragwerkstätten können wir sicher zwei bis drei defekte Germaniumdioden oder einen unbrauchbaren Transistor erwerben. Neuerdings wird für Halbleiterbauelemente überwiegend das stärker nichtmetallische Silicium verwendet. Wir müssen daher durch Befragen eines Fachmannes sicherstellen, daß unsere Proben tatsächlich Germanium enthalten. Wir öffnen die Fassungen dieser Bauelemente vorsichtig mit einer Zange. Im »Herz« der kleinen Wunderwerke neuzeitlicher Elektronik erblicken wir ein metallisch glänzendes Germaniumkriställchen. Wir heben das Germaniumstückchen mit einem feinen Schraubenzieher heraus und verwenden ein oder

mehrere dieser Stückchen für folgende Reaktionen:

In einem Reagenzglas erhitzen wir Germanium mit 5 bis 8 ml 3%igem Wasserstoffperoxid, dem wir einige Tropfen Salmiakgeist zusetzen, einige Minuten zum Sieden. Das Germanium löst sich rasch auf, wobei im wesentlichen Germaniumoxid $GeO_2$ gebildet wird. Die Lösung teilen wir in drei Portionen auf.

Zur ersten Portion geben wir vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Nun fügen wir noch 5%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu und erwärmen einige Minuten. Es bildet sich zitronengelbe Germaniummolybdänsäure.

GIFT

Diese Reaktion kann bei Anwesenheit von viel Selen, Arsen, Fluor oder organischen Säuren gestört werden.

Den zweiten Teil der Germaniumlösung säuern wir mit Salzsäure an und prüfen mit $H_2S$-Wasser. (Vorsicht, Gift!) Im Gegensatz zu den Sulfiden oder anderen Elementen liefert Germanium auch aus stark saurer Lösung einen weißen Niederschlag bzw. eine Trübung durch feinverteiltes Sulfid.

Die dritte Probe neutralisieren wir zunächst mit verdünnter Essigsäure. Danach geben wir Salzsäure hinzu, bis mit Universal-Indikatorpapier ein pH-Wert zwischen 4 und 5 erreicht ist. Haben wir zuviel Salzsäure zugesetzt, geben wir einfach noch etwas Ammoniak zur teilweisen Neutralisation zu.

Ferner bereiten wir uns eine Lösung von 1 g Tannin (ein Naturprodukt, das zum Gerben verwendet wird) in 10 ml heißem Wasser. Mit diesem Reagens liefert die germaniumhaltige Lösung einen bräunlichweißen Niederschlag. Die Reaktion ist sehr empfindlich, und – was noch wichtiger ist – sie ist bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßnahmen völlig spezifisch und somit ein eindeutiger Nachweis für das Element.

Sicher fragen viele Leser, wie man denn darauf gekommen ist, so entlegene Reagenzien auszuprobieren.

Die Chemiker bemühen sich unentwegt, die Eigenschaften und Reaktionen der Stoffe möglichst vollständig zu durchforschen. Im Verlaufe Tausender Forschungs-, Doktor-, Diplomarbeiten usw. wird das Verhalten der Elemente und Verbindungen gegenüber den verschiedensten Reagenzien geprüft. Nachweisreaktionen wie die eben durchgeführte sind fast stets das Ergebnis langwieriger Versuchsreihen, in denen ein glücklicher Treffer erzielt worden ist. Die Ergebnisse der anorganischen Chemie werden in deutscher Sprache in »Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie« zusammengefaßt. Ein Beweis für die Vielfalt der Untersuchungen ist die Tatsache, daß dem wenig bekannten Germanium in diesem Handbuch zwei Bände gewidmet sind. Der erste, 1931 herausgegeben, umfaßt 62 engbedruckte Seiten, der 1958 erschienene Ergänzungsband dagegen 576 Seiten! Wir wagen nicht auszudenken, wie man wohl im Jahre 2000 das Gesamtwissen über Germanium veröffentlichen wird.

*Zinn – wertvoll aber knapp.* Zinn ist den Menschen seit den frühesten Anfängen der Metallurgie bekannt; denn die Bronze, nach der eine ganze Epoche menschlicher Frühgeschichte benannt wurde, ist eine Legierung von Kupfer und Zinn. Trotzdem ist Zinn ein ziemlich seltenes Element. Sein Anteil an der festen Erdkruste wird – ebenso wie der von Germanium – auf nur etwa ein tausendstel Prozent geschätzt. Allerdings ist Zinn weniger in den Gesteinen »verzettelt«, sondern es bildet Erze mit hohem Zinngehalt, die als Adern in alten Gesteinen eingeschlossen sind. Die Zinngänge des Erzgebirges z. B. sind schon im Mittelalter weitgehend abgebaut worden, aber an ihrem Rande sind Erzgesteine mit niedrigerem Gehalt übriggeblieben, die heute mit modernen Mitteln aufbereitet werden.

Zinn ist heute eines der wertvollsten »Buntmetalle« – richtiger ausgedrückt: Nichteisenmetalle –, mit denen sparsam umgegangen werden muß. Konnte man es früher noch verantworten, Zinn für Münzen, Figuren, Becher, Krüge oder ganze Geschirre sowie bis in neuere Zeit für echtes Stanniol zum Verschluß von Weinflaschen zu vergeuden, so begegnet uns heute das Metall meist nur als dünner Überzug auf Eisenblech (Weißblech) oder – legiert mit Blei und eventuell Zink oder Cadmium – im Lötzinn.

Wer ein Stückchen einigermaßen reines Zinn besitzt, kann damit die Eigenschaften des Metalls studieren.

Wenn Zinn im Tiegel erhitzt wird, zerfällt es bei 200 °C zu einem grauen Pulver infolge

einer inneren Gefügeumwandlung. Bereits bei 232 °C schmilzt das reine Metall. Wir schmelzen etwas Zinn im Tiegel und gießen es in einer geeigneten Form (Glasrohr, Holzrinne) zu einem Stab. Beim Biegen des Stabes vernehmen wir ein knarrendes und quietschendes Geräusch (»Zinnschrei«).

Dank einer sehr dünnen oberflächlichen Oxidschicht ist Zinn an der Luft ziemlich beständig und behält seinen matten, hellsilbrigen Metallglanz. Beim Erhitzen von wenig geschmolzenem Zinn an der Luft bildet sich allmählich Zinnoxid. Mit Soda und Kohle vermengt, werden Zinnverbindungen vor dem Lötrohr zum Metall reduziert, wobei sich kleine Kügelchen bilden.

Zum Nachweis von Zinn lösen wir eine Metallprobe in einigen Millilitern Salpetersäure, die wir mit der gleichen Menge Wasser auf die Hälfte verdünnt haben. Bei leichtem Erwärmen löst sich das Metall auf. Vorsicht; wegen giftiger Stickoxide im Freien oder unter dem Abzug durchführen!

Bei Anwesenheit von Zinn ist die Auflösung nicht vollständig, sondern es entsteht ein Niederschlag oder wenigstens eine Trübung, die von unlöslicher Beta-Zinnsäure hervorgerufen werden.

### 5.1.8. Die Stickstoffgruppe (5. Hauptgruppe)

In der 5. Hauptgruppe finden sich nur noch zwei Elemente, die metallische Eigenschaften – wenn auch vermischt mit nichtmetallischen – aufweisen, nämlich Antimon und Bismut. Diese Elemente werden in bescheidenem Umfang als Legierungszusätze, beispielsweise für das Letternmetall der Drucktechnik angewendet. Antimonsulfid ist in den Köpfen der Streichhölzer enthalten. Bismut- und Antimonverbindungen werden auch in der Medizin benutzt, so enthielten die meisten Brandbinden, -salben oder -puder Bismutnitrat. Bismut ist das letzte stabile Element des Periodensystems; alle Elemente mit höherer Ordnungszahl sind radioaktiv, d. h., ihre Atomkerne wandeln sich spontan unter Aussendung von Strahlenteilchen in leichtere Kerne um.

Der Nachweis von Antimon erfordert entweder langwierige Trennvorgänge, oder er erfolgt über den sehr giftigen Antimonwasserstoff. Wir begnügen uns daher mit einer einfacheren, jedoch nicht ganz eindeutigen Probe. Wir lösen das zu prüfende Metall, z. B. ein Stück Letternmetall, in konzentrierter Salpetersäure. Vorsicht, giftige Dämpfe – im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!

Die Auflösung erfolgt nicht vollständig, sondern es entsteht ein weißer Niederschlag, der aus Oxiden und Hydroxiden des Antimons besteht. Wir gießen die Salpetersäure ab und erwärmen einige Zeit, gleichfalls im Freien oder unter dem Abzug, mit konzentrierter Salzsäure. Schließlich verdünnen wir mit Wasser, filtrieren nötigenfalls ab und fügen $H_2S$-Wasser (Vorsicht, Gift!) hinzu. Es zeigt sich ein orangegelber Niederschlag von Antimonsulfiden.

Zur Prüfung auf Bismut lösen wir gleichfalls in konzentrierter Salpetersäure (Vorsicht, giftige Dämpfe!). In diese Lösung gießen wir langsam einige Milliliter destilliertes Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Bismutnitrat reagiert mit Wasser unter Bildung eines schwerlöslichen sogenannten basischen Salzes:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2\,HNO_3$$

Bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure löst sich der Niederschlag auf und erscheint bei erneutem Verdünnen mit Wasser wieder. Mit $H_2S$-Wasser gibt die Bismutnitratlösung nach teilweiser Neutralisation mit verdünnter Natronlauge (Vorsicht!) einen braunen Niederschlag von Bismutsulfid.

Ein Zusatz von Kaliumjodidlösung fällt schwarzes Bismutiodid aus, das sich im Überschuß wieder auflöst.

Die 6., 7. und 8. Hauptgruppe entfallen aus unserer Betrachtung, da sie keine Metalle enthalten. Die Metalle der 5. Nebengruppe übergehen wir, weil sie mit Ausnahme von Vanadium keine größere Anwendung finden. Vanadium ist zwar ein wichtiges Legierungsmetall für Werkzeugstähle, jedoch nur schwierig nachzuweisen.

### 5.1.9. Die Metalle der 6. Nebengruppe

Die Metalle der 6. Nebengruppe sind hart, spröde, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt und bilden mit Sauerstoff Säuren, de-

ren Salze als Chromate, Molybdate usw. bezeichnet werden.

Chromium ist infolge einer schützenden Oxidschicht gegenüber korrodierenden Einflüssen außerordentlich beständig und wird daher für Schutz- oder Zierüberzüge verwendet. Chromium und Molybdänium gehören zu den wichtigsten Legierungsbestandteilen wertvoller Stähle, die sich durch höchste Korrosionsbeständigkeit und mechanische Festigkeit auszeichnen. Molybdänium und Wolfram schmelzen erst bei 2600 bzw. 3370 °C und werden daher für Glühdrähte und ihre Halterungen in Glühlampen sowie für Heizdrähte, Gitter und Anodenbleche in Elektronenröhren benutzt. Uranium schließlich hat als Kernbrennstoff für Atomkernreaktoren eine überragende Anwendung gefunden, die das früher wenig beachtete Metall zu einem der meistgefragten Elemente werden ließ.

Die Metalle der 6. Nebengruppe können in Verbindungen mit sehr verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten, von denen jedoch die drei- und sechswertigen Verbindungen am wichtigsten sind.

*Farbige Niederschläge mit Chromium.* Fast alle Chromiumverbindungen und ihre Lösungen zeichnen sich durch eine intensive Färbung aus. Aus einer farblosen Lösung oder einem weißen Niederschlag können wir mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Abwesenheit von Chromium schließen. Sechswertige Chromiumverbindungen haben meist eine gelbe oder rote Farbe, während dreiwertiges Chromium grünliche Farbtöne aufweist. Daneben neigt Chromium zur Bildung von Komplexverbindungen, die in sehr verschiedenen Farben auftreten. Bei den folgenden Versuchen, die wir nur mit kleinen Substanzmengen ausführen, ist zu beachten, daß alle löslichen Chromiumverbindungen zu den Giften der Abteilung 2 gehören!

Die bekannteste und am leichtesten erhältliche Chromiumverbindung ist Kaliumpyrochromat $K_2Cr_2O_7$, das durch seine schöne rotgelbe Farbe bereits das sechswertige Chromium verrät. Mit ihm oder dem sehr ähnlichen Natriumpyrochromat führen wir zunächst einige Versuche durch. Eine Messerspitze Kaliumpyrochromat wird auf einer Porzellanscherbe (Stück eines defekten Tiegels) in der Bunsenflamme kräftig erhitzt. Das Salz gibt kein Kristallwasser ab; es schmilzt bei etwa 400 °C zu einer dunklen Flüssigkeit. Wir glühen noch einige Minuten in der heißesten Flamme und beobachten nach dem Erkalten auf der Scherbe einen grünen Rückstand. In Wasser löst sich ein Teil mit gelber Farbe auf, doch bleibt die grüne Verbindung auf der Scherbe zurück. Das Salz hat sich in der Hitze zersetzt, wobei lösliches gelbes Kaliumchromat $K_2CrO_4$, dreiwertiges grünes Chromiumoxid $CrO_3$ und Sauerstoff entstanden sind:

$$2\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\ K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + \tfrac{3}{2}O_2$$

Wegen seiner Neigung zur Sauerstoffabgabe ist Kaliumpyrochromat ein kräftiges Oxydationsmittel. Wir kratzen den grünen Rückstand zusammen und schmelzen ihn mit der dreifachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen von Kaliumnitrat (Kalisalpeter) und wasserfreier Soda auf einer Scherbe oder in einer Magnesiarinne. Aus der erkalteten Schmelze erhalten wir mit Wasser eine gelbe Lösung, die Natriumchromat enthält. Wir entnehmen daraus, daß der geschmolzene Salpeter das dreiwertige Chromium zu sechswertigem oxydiert hat. Mit Hilfe dieser Soda-Salpeter-Schmelze lassen sich alle Chromiumverbindungen in Chromat überführen.

Für die nächsten Versuche bereiten wir uns eine Lösung von 3 g pulverisiertem Kaliumpyrochromat in 50 ml Wasser. (Vorsicht, Gift!) Zu einem Teil der Lösung fügen wir etwas Pottasche (Kaliumcarbonat). Sie löst sich unter $CO_2$-Entwicklung auf, und die Farbe der Lösung wird hellgelb. Aus dem Pyrochromat hat sich Kaliumchromat gebildet. Setzen wir nun portionsweise 50%ige Schwefelsäure (Vorsicht!) hinzu, so tritt die rotgelbe Farbe des Pyrochromats erneut auf.

Wir füllen in ein Reagenzglas 5 ml der Kaliumpyrochromatlösung und kochen mit 3 ml konzentrierter Salzsäure unter dem Abzug oder im Freien. Es bildet sich gelbgrünes, giftiges Chlorgas, da HCl durch Chromat zu Chlor und Wasser oxydiert wird. Das Chromat selbst verwandelt sich dabei in dreiwertiges grünes Chromium(III)-chlorid. Wir können es durch Eindampfen abtrennen und mit Hilfe der Soda-Salpeter-Schmelze in Chromat überführen.

Schließlich studieren wir die folgenden

Nachweisreaktionen für sechswertiges Chromium, indem wir jeweils einige Tropfen Kaliumpyrochromatlösung in ein Reagenzglas geben, mit Wasser verdünnen und mit folgenden Reagenzien prüfen: Mit Bleinitratlösung (Vorsicht! Gift!) fällt gelbes Bleichromat aus, das als anorganischer Farbstoff genutzt wird (Chromgelb); mit Silbernitratlösung bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von Silberchromat.

GIFT

Wir setzen – gut erhaltenes! – Wasserstoffperoxid zu und säuern mit Schwefelsäure an. Die Lösung färbt sich tiefblau durch Chromiumperoxid.

Die letzte Reaktion ist für Chromium spezifisch und sehr empfindlich. Wir können damit auch Chromium in Metallen oder Legierungen nachweisen. Dazu ist es jedoch vor allem nötig, das Metall zu lösen. Von Salpetersäure wird Chromium beispielsweise nicht angegriffen, wie wir leicht an Flittern einer schadhaften »Verchromung« feststellen können. Bei längerem Kochen mit verdünnter etwa 30%iger Schwefelsäure (eventuell Salzsäure zusetzen) lösen sich Chromium und viele chromiumhaltige Stähle teilweise auf. Die Lösung enthält dreiwertiges Chromiumsulfat. Um die Nachweisreaktion durchführen zu können, neutralisieren wir zunächst mit NaOH. Es fällt graugrünes Chromium(III)-hydroxid aus, das in überschüssigem NaOH zu grünem Natriumchromit gelöst wird. Wir filtrieren ab und versetzen reichlich mit starkem (30%igem) Wasserstoffperoxid (Vorsicht! Gift!). Beim Erwärmen tritt Gelbfärbung ein, da Chromit zu Chromat oxydiert worden ist. Beim Ansäuern zeigt sich die blaue Farbe, die sich mit Ether ausschütteln läßt. Statt dessen können wir auch Feilspäne der Metallprobe einer Soda-Salpeter-Schmelze unterwerfen, auslaugen und die filtrierte Lösung mit Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure prüfen.

Schließlich prüfen wir noch die Boraxperle. Eine Spur irgendeiner Chromiumverbindung liefert mit Borax eine kräftige grüne Färbung.

*Nachweis von Molybdänium, Wolfram.* Aus Wolfram, das von allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt besitzt (3370 °C), bestehen die Glühfäden der Glühlampen und die Heizdrähte der Elektronenröhren. Molybdäniumdraht finden wir in den dünneren Halte-

drähten der Glühlampen. Auch die Gitter der Elektronenröhren bestehen meist aus Molybdänium, die Anodenbleche aus Molybdänium oder Nickel. Aus einigen defekten Glühbirnen oder Radioröhren können wir uns leicht kleine Proben dieser Metalle beschaffen. In der Technik werden Molybdänium oder Wolfram außerdem als Legierungsmetalle für hochwertige Spezialstähle benutzt.

Wolfram- oder Molybdäniumdrahtstückchen lösen wir in Salpetersäure, der wir vorsichtig etwas starkes Wasserstoffperoxid zusetzen. Vorsicht! Spritzgefahr und giftige Dämpfe! Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten! Abstand halten!

GAS

Sowohl Wolfram als auch Molybdänium werden zu den 6 wertigen Oxiden $WO_3$ bzw. $MoO_3$ oxydiert. Das Wolframoxid bildet einen gelben Niederschlag, während Molybdänoxid in der überschüssigen Säure teilweise löslich ist, wobei eine Rotfärbung auftritt.

In alkalischer Lösung gehen diese Oxide in die Salze der Molybdän- bzw. Wolframsäure über. Wir können die Molybdate oder Wolframate auch direkt durch Soda-Salpeter-Schmelze der Metallstückchen und Auslaugen mit Wasser erhalten.

Zum Nachweis von Wolfram werden einige Tropfen der salpetersauren Lösung einschließlich des Oxidniederschlages »abgeraucht«, d. h. im Freien bei gebührendem Abstand (giftige Dämpfe!) zum Trocknen in einem Porzellanschälchen eingedampft! Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und erneut zum Trocknen abgedampft. Jetzt setzen wir einige Tropfen Salzsäure und ein winziges Stückchen metallisches Zinn oder ein Körnchen Zinn(II)-chlorid hinzu. (Ein Stückchen Weißblech von einer alten Konservendose eignet sich gleichfalls.)

GAS

Bei Anwesenheit von Wolfram zeigt sich eine Blaufärbung. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich. Als Nachweisgrenze werden 0,0001 mg, ein zehnmillionstel Gramm, Wolfram angegeben. Wir können uns mit dieser Reaktion davon überzeugen, daß selbst von dem außerordentlich schwerflüchtigen metallischen Wolfram bei anhaltendem Betrieb einer Glühbirne etwas verdampft wird. Wir zerschlagen dazu eine kaputte Glühbirne hoher Leistung, die mög-

lichst lange gebrannt haben soll. Von der Innenseite der Scherben lösen wir – wie angegeben – das niedergeschlagene Metall herunter und führen den Nachweis durch.

Zum Molybdäniumnachweis eignen sich die beiden folgenden Reaktionen: Einige Tropfen der salpetersauren Lösung werden zur Trockne eingedampft. (Vorsicht! Unter dem Abzug oder im Freien arbeiten! Dämpfe nicht einatmen!) Zum Rückstand fügen wir einen Tropfen konzentrierten Salmiakgeist und einen Tropfen starkes Wasserstoffperoxid (Vorsicht!) zu. Es zeigt sich eine kirschrote bis rosagelbe Färbung.

Statt dessen können wir auch den Rückstand nach dem Abdampfen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erhitzen. Molybdänium liefert eine Blaufärbung.

Achtung: Beim Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure Probierglasmündung unbedingt abwenden! Schutzbrille tragen und Abstand halten! Glas erst nach dem Erkalten betrachten!

### 5.1.10. Die Metalle der 7. Nebengruppe

Von den Metallen der 7. Nebengruppe besprechen wir nur das Mangan. Rhenium, das letzte Metall der Gruppe, ist eine ausgesprochene Rarität, und das Element Nr. 43 (Technetium) besitzt sogar nur instabile radioaktive Atomarten. Es kommt in der Natur überhaupt nicht vor, da das in der Frühgeschichte unseres Sonnensystems sicher vorhanden gewesene Element inzwischen längst zerfallen ist. Mit den Mitteln der modernen Atomkernphysik kann man dieses Element jedoch künstlich erzeugen. Das gelang erstmalig 1937, und deshalb wurde dieses erste synthetische Element Technetium getauft.

Doch zurück zum Mangan. Obwohl Mangan nächst dem Eisen das zweithäufigste Schwermetall der Erdkruste ist, haben die meisten sicher noch kein reines Mangan gesehen. Die Hauptanwendung findet Mangan als Bestandteil von Legierungen. So enthalten Elektron und manche Stähle einige Prozent Mangan. Da gehaltvolle und abbauwürdige Manganerze selten sind, während sich der Bedarf an dem Metall ständig erhöht, versucht man gegenwärtig, die faustgroßen Manganknollen zu erschließen, die sich auf dem Tiefseeboden der Ozeane gebildet haben.

Die wichtigsten Manganverbindungen sind Braunstein ($MnO_2$) und Kaliumpermanganat ($KMnO_4$). Wir haben sie an anderer Stelle bereits kennengelernt und wollen uns hier daher auf den Nachweis von Mangan beschränken. Für einen eindeutigen Mangannachweis in Legierungen sind freilich komplizierte chemische Trennungen unumgänglich. Die folgenden Reaktionen geben jedoch häufig Hinweise für das Vorhandensein von Mangan. Wir studieren sie am besten mit dem unreinen Mangan, dessen Gewinnung wir im nächsten Kapitel beschreiben, oder mit Braunstein aus alten Taschenlampenbatterien. Wir lösen eine sehr kleine Menge davon in wenig verdünnter Salzsäure, dampfen im Freien oder unter dem Abzug ein und prüfen den Rückstand zunächst mit der Boraxperle. In der Oxydationszone der Bunsenflamme zeigt sich eine violette Färbung, die beim Erkalten einen rotvioletten Farbton annimmt. Wenn die Perle schwarz wird, haben wir zuviel Mangan genommen. Die Färbung verschwindet völlig, wenn die Perle nochmals, jedoch im grünen Reduktionskegel der Bunsenflamme, erhitzt wird. Braunstein vermag übrigens infolge seiner oxydierenden Wirkung viele trübe Glasschmelzen aufzuhellen und findet in der Glasfabrikation als Glasseife Verwendung.

Eine sehr spezifische Manganreaktion erhalten wir bei der Soda-Salpeter-Schmelze (Vorsicht! Abstand halten!) des Rückstandes der eingedampften Lösung. Dabei bildet sich nämlich Kaliummanganat $K_2MnO_4$, das der Schmelze eine grüne Farbe verleiht. Vom Chromium wissen wir bereits, daß unter den gleichen Bedinungen eine Gelbfärbung durch Natriumchromat erfolgt.

### 5.1.11. Die Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe

Zu den Übergangsmetallen gehören außer Eisen, Cobalt und Nickel die sechs Platinmetalle, die wir jedoch mangels Substanz auslassen müssen. Dafür wollen wir uns mit dem Nachweis der überragend wichtigen Eisenmetalle ausführlich befassen.

*Eisen — das wichtigste Gebrauchsmetall.* Über die Bedeutung und Anwendung des Eisens brauchen wir nichts zu sagen. Begnügen wir uns mit der Feststellung, daß die Weltproduktion an Eisen etwa zwanzigmal so groß ist wie die Produktion aller übrigen Metalle zusammengenommen.

Wir beginnen wieder mit dem Verhalten des Metalls in der Flamme. Blasen wir Eisenfeilspäne aus einem Glasrohr in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so verbrennen sie teilweise, und wir beobachten einen harmlosen Funkenregen. Sehr feine Drehspäne lassen sich gleichfalls zur Entzündung bringen. Am besten füllen wir einen Zylinder mit Sauerstoff (vgl. Abschn. 3.2.) und halten einen glühenden Drehspan oder einen Draht hinein. Das Eisen brennt unter Weißglut ab.

Das im Hochofenprozeß gewonnene Roheisen enthält zunächst noch etwa 10% Verunreinigungen, davon etwa 3% Kohlenstoff sowie unterschiedliche Mengen Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor. Aufgabe der Stahlveredlung ist es, diese Verunreinigungen ganz oder teilweise zu entfernen und die Eigenschaften des Metalls dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassen. Bei der Herstellung von Werkzeugen nimmt das »Härten« eine besondere Stellung ein. In Abschnitt 5.2.6. wird beschrieben, wie wir den Vorgang an einigen alten Rasierklingen studieren können.

Härten lassen sich nur Stahlsorten mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,5 und 1,7% sowie viele legierte »Edelstähle«. Der Vorgang beruht auf komplizierten Veränderungen in der Struktur der mikroskopisch kleinen Kristallite, aus denen der Stahl aufgebaut ist.

Doch nun zu den Verbindungen des Eisens und seinem Nachweis. Eisen wird von mäßig verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure rasch aufgelöst. (Vorsicht! Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!) Dabei bilden sich grünliche Eisen(II)-salze; Salpetersäure oxydiert — besonders in der Hitze — zum dreiwertigen Eisen.

Wir lösen 2 g Eisenfeilspäne in einem kleinen Becherglas in Salzsäure, die wir mit der doppelten Menge Wasser verdünnt haben. Es entweichen Wasserstoff und unangenehm riechende, giftige Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Phosphors und Siliciums, die aus Verunreinigungen des Eisens gebildet werden. Die grüne Lösung von Eisen(II)-chlorid wird filtriert und für folgende Reaktion benutzt: Natronlauge gibt einen Niederschlag von Eisen(II)-hydroxid, der durch Luftsauerstoff allmählich zum rotbraunen dreiwertigen Hydroxid oxydiert wird.

$H_2S$-Wasser liefert keinen Niederschlag, dagegen fällt bei Zusatz von Ammoniumsulfid (durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist herstellbar; Vorsicht beim Arbeiten mit dem giftigen Schwefelwasserstoff!) schwarzes Eisensulfid aus.

Durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure (Vorsicht! Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!) oder durch Kochen mit Wasserstoffperoxid wird das zweiwertige Eisenchlorid zu braunem Eisen(III)-chlorid oxydiert. Da wir Eisen(III)-chlorid gelegentlich als Reagens brauchen, dampfen wir die oxydierte Lösung ein und nehmen den Rückstand in Wasser auf. Wir bewahren die verdünnte Lösung auf.

Einen extrem empfindlichen Nachweis von dreiwertigem Eisen können wir mit Kaliumthiozyanat (Kaliumrhodanid) KSCN (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) durchführen: Ein Zusatz von einem Tropfen einer Lösung dieses Salzes liefert eine intensiv rote Lösung von Eisen(III)-thiocyanat. Mit dieser Reaktion lassen sich noch wenige millionstel Gramm Eisen deutlich nachweisen. Um die Empfindlichkeit zu demonstrieren, verdünnen wir eine Probe unserer Eisen(III)-chlorid-Lösung mit destilliertem Wasser immer wieder auf das Zehnfache und prüfen, bei welcher Verdünnung die Farbe eben noch erkennbar ist.

Beliebige Stoffproben (z. B. Metalle, Salze, Erde, Asche, veraschte Pflanzenteile) prüfen wir auf Eisen, indem wir sie mit reiner, eisenfreier Salzsäure erwärmen und zwecks Oxydation zu dreiwertigem Eisen etwas Wasserstoffperoxid zusetzen. Die filtrierte Lösung wird mit Thiocyanat geprüft. Bei hohen Eisenkonzentrationen wird die Farbe dunkel, bei Spuren von Eisen dagegen rosa bis gelb.

Beim Rosten des Eisens an der Luft bildet sich hauptsächlich rotbraunes Eisen(III)-hydroxid $Fe(OH)_3$. (Die wirkliche Struktur des Rostes ist allerdings komplizierter.) Dieser Stoff ist in Wasser extrem schwer löslich. Erst

$10^{15}$ l Waser würden davon einige Moleküle auflösen! Wir kochen einige Eisenfeilspäne mit destilliertem Wasser gründlich aus, gießen das Wasser ab und geben neues destilliertes Wasser hinzu. Nach einigen Tagen hat sich deutlich sichtbarer Rost gebildet. Trotzdem liefert Kaliumthiocyanat keine Farbreaktion, da praktisch kein Eisen in Lösung gegangen ist.

Schließlich sei noch die Boraxperle angeführt. Sie ist in der oxydierenden Bunsenflamme gelb bis farblos, in der reduzierenden dagegen schwach grünlich.

*Cobalt – ein Bestandteil der Dauermagnete.* Cobalterze ähneln äußerlich häufig Kupfer-, Silber- oder Zinnmineralien. Dadurch wurden die Bergleute im Mittelalter genarrt, und so kam das Element zu seinem Namen, der sich von Kobold ableitet. Es ist das seltenste der drei Eisenmetalle. Sein Anteil an der festen Erdkruste dürfte etwa ein tausendstel Prozent betragen. Als reines Metall findet Cobalt keine größeren Anwendungen, dagegen ist es ein wichtiger Legierungsbestandteil von Spezialstählen, vor allem von Magnetstahl für Permanentmagnete. Auch Schneidmetalle enthalten häufig Cobalt. Galvanische Cobaltüberzüge sind wenig gebräuchlich, da sie infolge oberflächlicher Oxydation rötlich anlaufen. Sie sind allerdings gegenüber schwachen Säuren resistenter als Chromium- oder Nickelschichten und werden daher zum Schutz von Obstmessern gelegentlich benutzt. Bei der Bestrahlung mit Neutronen im Atomkernreaktor geht Cobalt in eine radioaktive Atomart, das Cobalt-60, über. Dieser radioaktive Stoff zeichnet sich durch eine sehr intensive Gammastrahlung aus. Er zerfällt in 5,2 Jahren zur Hälfte. »Aktiviertes« Cobalt wird daher als Strahlenquelle für die Krebsbehandlung sowie für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung eingesetzt.

Die Nachweisreaktionen studieren wir am besten mit einer kleinen Menge käuflichen Cobalt(II)-chlorids $CoCl_2$, das wir in Wasser auflösen. Auf den Farbumschlag zwischen Rot und Blau des wasserhaltigen bzw. wasserfreien Salzes haben wir früher schon hingewiesen. Auch andere Cobaltsalze zeigen diese Eigenschaft.

Wir prüfen die verdünnte Lösung der Reihe nach mit:

NaOH: Es fällt blaues Cobalt(II)-hydroxid aus, das beim Erwärmen des Glases in eine rosarote stabile Form übergeht. Beim Stehen an der Luft bildet sich allmählich das bräunliche dreiwertige Hydroxid. Im übrigen sind einfache dreiwertige Cobaltsalze in der Lösung meist nicht stabil.

$(NH_4)_2S$ (Ammoniumsulfid): Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Cobaltsulfid, der in verdünnten Säuren unlöslich ist.

$KNO_2$ (Kaliumnitrit, Herstellung aus Kaliumnitrat siehe Abschn. 3.2.1.; Vorsicht, Gift der Abteilung 2!): Wir bereiten eine starke Lösung einer Messerspitze Kaliumnitrit und der doppelten Menge Kaliumchlorid in wenig Wasser und fügen einige Tropfen Essigsäure (Essigessenz) sowie einige Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzu. Bei leichtem Erwärmen fällt die Komplexverbindung Kaliumhexanitritocobaltat $K_3[Co(NO_2)_6]$ als gelber Niederschlag aus. (Wichtige Nachweisreaktion!)

$NH_4SCN$ (Ammoniumthiocyanat): Eine kleine Probe sehr stark verdünnter Cobaltchloridlösung wird mit einigen Kriställchen festem Ammoniumthiocyanat (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) versetzt.

Wir können – wenn auch weniger gut – die Reaktion mit Kaliumrhodanid und einigen Tropfen Salmiakgeist studieren. Es bildet sich nach folgender Gleichung tiefblaues wasserlösliches Ammoniumtetrathiocyanatocobaltat(II):

$$CoCl_2 + 4\ NH_4SCN \rightarrow 2\ NH_4Cl + (NH_4)_2[Co(SCN)_4]$$

Sehr charakteristisch ist auch die Boraxperle. Eine Spur Cobalt ruft sowohl in der oxydierenden als auch in der reduzierenden Flamme eine tiefblaue Färbung der Perle hervor. Da Glasschmelzen durch Cobalt gleichfalls blau gefärbt werden, benutzt man Cobalt bei der Fabrikation von blauen Ziergläsern. Im Tiegelglühofen können wir einige Splitter von niedrig-schmelzendem Glas (Splitter von Biegeröhren) unter Zusatz von wenig Cobaltchlorid schmelzen und diese Eigenschaft beobachten.

*Nickel erfüllt höchste Ansprüche.* Nickel ist neben Chromium das wertvollste Legierungsmetall der Schwerindustrie. Überall wo Stähle mit höchster chemischer Widerstandsfähigkeit und mechanischer Stabilität ver-

langt werden, ist Nickel unentbehrlich. So enthält der bekannte säurefeste und rostfreie Stahl durchschnittlich 18% Chrom und 8% Nickel und wird daher als 18/8-Stahl bezeichnet. Für den Bau von chemischen Apparaten, Düsenflugzeugen, Weltraumraketen und Satelliten benötigt man in zunehmendem Maße Legierungen, die selbst bei Temperaturen um 1000 °C noch »zunderfest« sind, d. h. dem Angriff von Sauerstoff und Verbrennungsgasen widerstehen, und die dabei außerdem noch die Festigkeit bester Stähle behalten. Diese extremen Anforderungen werden von Legierungen mit hohem Nickelgehalt erfüllt. Wir nennen hier die Gruppe der »hochzunderfesten« Nickel-Chromium-Legierungen sowie die »Monel-Metalle«, die Nickel, Kupfer und kleine Mengen anderer Metalle enthalten.

Reines Nickel wird vorwiegend als galvanischer Überzug verwendet. Daneben finden wir reines Nickel sowie Legierungen mit hohem Nickelgehalt in den Elektroden der Rundfunkröhren. Wir benutzen als Nickelquelle daher am besten Anodenbleche alter Röhren. Zur Prüfung auf Nickel lösen wir ein Metallstückchen in Salpetersäure — notfalls unter vorsichtigem Erwärmen (Vorsicht! Giftige Dämpfe! Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!). Die Lösung färbt sich unter Bildung von Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2$ grün. Nach vollständiger oder teilweiser Auflösung des Metalls verdünnen wir die Lösung mit Wasser und neutralisieren vorsichtig mit verdünnter Natronlauge. Geben wir nun zu einer Probe weitere Natronlauge hinzu, so fällt grünes Nickelhydroxid $Ni(OH)_2$ aus. Ähnliche Niederschläge lieferten allerdings auch Kupfer und zweiwertiges Eisen. Zur Unterscheidung von diesen Metallen fügen wir zu der Mischung einige Tropfen Bromwasser oder aufgeschlämmten Chlorkalkbrei (Vorsicht, Gift!) hinzu. Von den genannten Metallen liefert nur Nickel dabei eine braune oder braunschwarze Färbung des Niederschlages, die auf Nickeldioxid $NiO_2$ zurückzuführen ist.

GAS

GIFT

Ein spezifischer Nickelnachweis ist mit dem organischen Reagens Dimethylglyoxim $C_4H_8N_2O_2$ möglich. Wer etwas davon besitzt, löst eine Messerspitze in einigen Millilitern Brennspiritus und setzt einige Milliliter starken Salmiakgeist zu. In einer gut verschlossenen Flasche (am besten mit Schliffstopfen) kann das Reagens aufbewahrt werden. Eine neutrale Nickelsalzlösung liefert selbst in sehr großer Verdünnung bei Zugabe einiger Tropfen des Reagens einen scharlachroten Niederschlag. Einige andere Metalle, z. B. Eisen, geben dagegen bräunliche Niederschläge. Metallgegenstände können wir direkt prüfen, indem wir sie an einer Stelle in die nichtleuchtende Bunsenflamme halten, wodurch sie oberflächlich oxydieren, und dann die Stelle mit dem Reagens befeuchten. Bei Gegenwart von Nickel bildet sich ein rosaroter Fleck.

Die Boraxperle färbt sich mit Spuren von Nickelsalzen nach dem Erhitzen in der oxydierenden Flamme im erkalteten Zustand rotbraun. Die Reduktionsperle ist farblos oder durch feinverteiltes Nickel grau gefärbt.

### 5.1.12. Analytik — Der Prüfstein für junge Chemiker

Im Anschluß an unseren Streifzug durch das vielseitige Gebiet der Metalle und ihrer Verbindungen sind ein paar allgemeine Bemerkungen angebracht. Wir haben uns bemüht, die wichtigen Eigenschaften der Metalle und die chemischen Reaktionen ihrer Verbindungen an kleinen Experimenten zu studieren, und dabei vor allem die charakteristischen Reaktionen berücksichtigt, die zu ihrem Nachweis dienen können. Damit sind wir in das außerordentlich wichtige Gebiet der »chemischen Analytik« eingedrungen. Allgemein ist es Aufgabe der analytischen Chemie, die Zusammensetzung beliebiger Verbindungen und Gemische zu ermitteln. Man unterscheidet zwischen »qualitativer« und »quantitativer« Analyse, je nachdem, ob nur das Vorhandensein eines Elements oder einer Verbindung oder aber auch der mengenmäßige Anteil bestimmt werden soll. Die bisher beschriebenen Reaktionen dienen zum qualitativen Nachweis der Metalle, die in Lösungen ihrer Salze meist als Kationen auftreten. Man spricht daher von »Kationennachweis«, obwohl — wie wir sahen — viele Metalle durchaus auch zur Bildung von Anionen fähig sind. Einige wichtige Prüfmethoden auf Anionen

– wie beispielsweise Sulfat-, Nitrat- oder Chloridionen – werden wir später im Abschnitt über Düngemittel kennenlernen, und qualitative Prüfungen organischer Stoffe führen wir am Ende des Teiles »Chemie des Kohlenstoffs« durch (vgl. Abschn. 6.7. und 9.1.).

Die Bedeutung der analytischen Chemie kann gar nicht überschätzt werden. Analytische Aufgaben werden ständig an den Betriebschemiker herangetragen. Dazu gehören vor allem die laufende Kontrolle der Rohprodukte auf Reinheit sowie die Überwachung der Zusammensetzung des technischen Zwischen- oder Endproduktes. Daneben ist die systematische chemische Analytik besonders geeignet, den jungen Chemiker mit den Eigenschaften der Stoffe und den Kniffen der chemischen Praxis bekanntzumachen. Analytische Arbeit bedeutet Sauberkeit und Sorgfalt bei der Durchführung von Experimenten. Die Analytik nimmt daher mit Recht einen besonders breiten Raum im Ausbildungsprogramm des Chemiestudenten ein. Unseren Lesern sei dringend empfohlen, möglichst viele Proben verschiedenster Art – Metallproben, Salze und Gemische bekannter und unbekannter Zusammensetzung – auf das Vorhandensein der beschriebenen Metalle zu prüfen. Wir erreichen dabei am besten das Fingerspitzengefühl, das der analytische Chemiker unbedingt benötigt. Wir gewöhnen uns von vornherein an, mit möglichst geringen Mengen der zu prüfenden Substanz auszukommen. Das hilft nicht nur Chemikalien sparen, sondern entspricht auch den Verhältnissen der Praxis, wo häufig nur geringe Substanzmengen zum Prüfen zur Verfügung stehen.

Freilich werden uns Enttäuschungen nicht erspart bleiben. Wir haben ja bei den einzelnen analytischen Reaktionen schon auf einige der zahlreichen Störmöglichkeiten hingewiesen. Bei einer einwandfreien qualitativen Analyse sind daher chemische Trennungen meist nicht zu umgehen. Man beginnt den »systematischen Analysengang« mit den sogenannten »Vorproben«, zu denen neben anderen die Boraxperle, die Flammenfärbung und die Sodaschmelze auf der Lötrohrkohle gehören (s. Tab. 3). Anschließend wird die Substanz gelöst und durch Zusatz von Fällungsmitteln, durch Filtrieren und erneute Fällung des Filtrates in sechs analytische Gruppen zerlegt:

*1. Gruppe:* Mit verdünnter Salzsäure fallen die Chloride des einwertigen Quecksilbers, des Silbers und Bleis (letzteres unvollständig) aus.

Der Niederschlag wird abfiltriert und auf die Metalle geprüft.

*2. Gruppe:* Im Filtrat von 1 fallen bei Zusatz von $H_2S$-Wasser (Vorsicht! Gift! Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!) als Sulfide aus: Blei, Kupfer, Quecksilber (zweiwertiges), Zinn, Arsen, Antimon, Bismut und Cadmium.

Der Niederschlag wird wiederum abfiltriert und auf die in Frage kommenden Elemente untersucht, wobei gegebenenfalls weitere Trennungen vorgenommen werden müssen.

*3. Gruppe:* Das Filtrat von 2 wird unter dem Abzug gekocht (Vorsicht! Kein $H_2S$ einatmen!), damit überschüssiges $H_2S$ entweicht; dann wird mit $HNO_3$ gekocht, um Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen zu oxydieren, und reichlich Salmiakgeist und Ammoniumchloridlösung zugesetzt. Eisen, Chromium und Aluminium fallen als Hydroxide aus und werden im Niederschlag durch die beschriebenen Reaktionen nachgewiesen.

*4. Gruppe:* Im Filtrat von 3 fällt farbloses Ammoniumsulfid die Sulfide von Zink, Cobalt, Nickel und Mangan aus.

*5. Gruppe:* Das Filtrat von 4 wird angesäuert, überschüssiges $H_2S$ durch Kochen unter dem Abzug vertrieben, festes Ammoniumcarbonat zugesetzt und erneut gekocht. Die Carbonate der Erdalkalien Calcium, Strontium und Barium scheiden sich ab.

*6. Gruppe:* Das Filtrat von 5 enthält schließlich noch die Alkalimetalle Natrium und Kalium sowie das Erdalkalimetall Magnesium in Form von Chloriden, Sulfaten und Nitraten.

Die bei den einzelnen Trenngängen anfallenden Niederschläge werden in Salpeter- bzw. Salzsäure gelöst (Vorsicht, giftige Gase!) und mit den für die einzelnen Metalle beschriebenen Reaktionen geprüft.

Für fortgeschrittene Experimentatoren, die in Arbeitsgemeinschaften tätig sind, ist es sehr nützlich, einige Proben einem derartigen Trenngang zu unterwerfen. Die Einzelheiten

und die möglichen Komplikationen werden in den im Anhang aufgeführten Lehrbüchern der analytischen Chemie beschrieben. Zu beachten ist, daß wir bei der kurzen Beschreibung des Trennganges nur die wichtigsten Metalle berücksichtigt haben. Seltenere Elemente sind gleichfalls in Fachbüchern nachzuschlagen.

Abschließend sei im Vertrauen gesagt: In der Analytik macht nur Übung den Meister – und der erfahrene Analytiker »ahnt« nicht selten einen Niederschlag oder eine Färbung selbst dann mit Sicherheit, wenn der Anfänger nichts Eindeutiges zu erkennen vermag.

## 5.2. Wir gewinnen einige Metalle

Die technische Gewinnung der Metalle beginnt mit dem Abbau der Erze. Bei weitem die größte Bedeutung besitzen sulfidische und oxidische Erze, wie Magnetit ($Fe_3O_4$), Pyrit ($FeS_2$), Kupferkies ($CuFeS_2$), Bleiglanz (PbS), um nur wenige Beispiele zu nennen. Aber auch Carbonate, Sulfate, Chloride und andere Salze werden zur Metallgewinnung herangezogen. Die meisten Erze sind jedoch zunächst keineswegs reine Verbindungen eines Metalls, sondern sie sind fast stets mit Gesteinen oder anderen Verbindungen verunreinigt. Aufgabe der »Erzaufbereitung« ist es, die Roherze in einen verhüttungsfähigen Zustand überzuführen. In einfachen Fällen genügt dazu mechanisches Sortieren. Sulfidische Erze müssen dagegen durch Rösten in Oxide übergeführt werden. Besonders schwierig ist die Aufbereitung sogenannter Armerze, die das gewünschte Element nur zu einem kleinen Prozentsatz enthalten. Beispielsweise beträgt der Anteil des Kupfers im Mansfelder Kupferschiefer nur weniger als 1%. Die Nickel- und Zinnerze des sächsischen Erzgebirges enthalten sogar nur zehntel bis hundertstel Prozent der Metalle. Die Kupferhütten im Mansfelder Kombinat oder die Nickelhütte in St. Egidien sind daher mit komplizierten Aufbereitungsanlagen zur Anreicherung der reinen Erze ausgestattet.

Die reinen Metalle gewinnt man aus den Oxiden durch Reduktion mit Kohlenstoff oder anderen Mitteln. Der Hochofenprozeß ist das großartigste Beispiel für diese Methode. In der Deutschen Demokratischen Republik ist mit den Eisenhüttenkombinaten in Eisenhüttenstadt und Calbe eine leistungsfähige Roheisenindustrie aufgebaut worden.

Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium erhält man durch Zerlegung von Salzen, meist Chloriden, mit elektrischem Strom. Auf diese Weise werden in Bitterfeld Aluminium, Magnesium und Alkalimetalle erzeugt. Die eingangs erwähnten, weniger bekannten Metalle Titanium, Zirkonium und andere erhält man gleichfalls durch Elektrolyse oder durch Reduktion der Metallverbindungen mit Magnesium oder Natrium.

An die Gewinnung des Rohmetalls schließt sich die Raffination an, denn Verunreinigungen bewirken häufig schon in kleinen Mengen eine wesentliche Beeinträchtigung des mechanischen Verhaltens oder der Korrosionsbeständigkeit von Metallen. So wird Phosphor, der den Stahl spröde macht, im Thomasprozeß entfernt, und Kohlenstoff wird durch Einblasen von Luft bzw. Sauerstoff teilweise oxydiert. Diese Vorgänge laufen in den Stahlwerken unserer Republik, in Riesa, Brandenburg, Freital, Gröditz, Unterwellenborn und anderen, in größtem Umfang ab.

Kupfer und Blei reinigt man durch elektrolytische Raffination, bei der Verunreinigungen entfernt werden, wobei noch wertvolles Silber als Nebenprodukt anfällt.

In zunehmendem Maße erlangt die Untersuchung, aber auch die praktische Anwendung von reinsten Metallen sowie von Metallen in einkristalliner Form praktische Bedeutung. So wird Fünf-Neuner-Aluminium bereits in technischem Umfang produziert. Wir verstehen darunter ein Metall, das mindestens 99,999% Aluminium enthält. Während die Metalle üblicherweise, ähnlich wie ein Stück Würfelzucker, aus kleinen Kriställchen aufgebaut sind (polykristallines Gefüge), lassen sich hauptsächlich aus der Schmelze bei sehr genauer Einhaltung der Erstarrungsbedingungen einheitliche große Kristalle (Einkristalle) gewinnen. Diese weisen sehr definierte und teilweise bessere mechanische oder andere Eigenschaften auf. Versuchsweise sind bereits Turbinenschaufeln aus Metalleinkristallen gefertigt worden. In den Instituten der

Akademie der Wissenschaften in Dresden und Freiberg arbeiten Wissenschaftler ständig an der Weiterentwicklung der Methoden zur Erzeugung von Metallen hoher Reinheit und definierter Struktur.

Selbstverständlich können wir im folgenden nur wenige einfache Versuche durchführen, die uns die Prinzipien der Metallurgie erläutern sollen.

### 5.2.1. Erze in der Wäsche und auf dem Rost

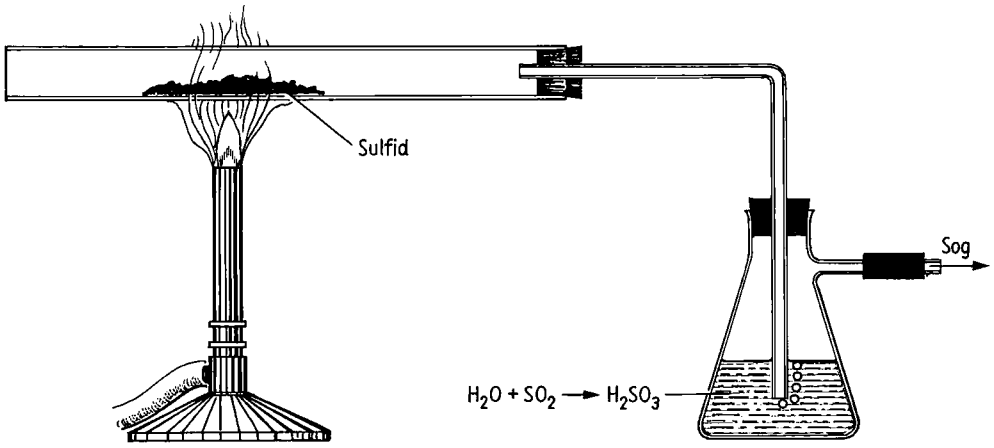
Beginnen wir mit einigen Versuchen zur Erzaufbereitung. Da wir Erze kaum zur Verfügung haben, wollen wir uns künstlich ein Armerz bereiten. Wir fällen aus einer Kupfersulfatlösung durch Zusatz von Sodalösung Kupfercarbonat aus, oder wir versetzen eine Bleinitratlösung mit Schwefelwasserstoff. (Besser ist direktes Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in die Lösung. Vorsicht! Kupfer- sowie Bleisalze sind giftig, und der Umgang mit Schwefelwasserstoff darf wegen der starken Giftigkeit des Gases nur unter dem Abzug oder im Freien erfolgen!) Das gebildete Kupfercarbonat bzw. Bleisulfid trennen wir durch Abfiltrieren oder Absetzen und Dekantieren. Der getrocknete Niederschlag wird mit feinpulvrigen Erzverunreinigungen vermischt. Wir kommen dem natürlichen Zustand der Erze am nächsten, wenn wir feinen Sand (Scheuersand, Ata, Kieselgur), Kalk (Schlämmkreide) und Steinkohlenpulver beimengen. Wir stellen uns am besten je eine Messerspitze mehrerer verschiedenartiger Gemenge her.

*Wir bereiten Erz auf.* Diese Gemische geben wir in Reagenzgläser, gießen Wasser darüber und fügen etwas KFZ-Schmieröl hinzu. Nun wird kräftig geschüttelt. Dabei bildet sich zunächst eine Emulsion von feinverteilten Öltröpfchen im Wasser, die sich nach dem Schütteln jedoch rasch wieder in eine oberflächliche Ölschicht und eine darunter befindliche Wasserschicht scheidet. Das reine »Erz« sammelt sich dabei in den meisten Fällen in der oberen Ölschicht, während die »Verunreinigungen« zu Boden sinken. Aufgrund der höheren Dichte der Metallverbindungen hätte man eher das Umgekehrte erwarten sollen. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß die Erzteilchen von dem Öl benetzt werden, Kalk, Sand usw. dagegen nicht. Gefördert wird der Effekt durch schaumbildende Zusätze, die für eine innigere Berührung zwischen Erz, Wasser und Öl sorgen. Wir geben daher in weiteren Reagenzglasversuchen etwas Feinwaschmittel oder Seife zum Wasser und beobachten den Trenneffekt.

Auf ähnliche Weise werden großtechnisch Kupfer-, Blei-, Molybdän- oder Uranerze angereichert. Dazu muß man die Erze fein mahlen, mit Wasser, Öl und oberflächenaktiven Zusätzen versetzen und in einem intensiven Luft- und Wasserstrom vermengen. Die obere Schicht wird abgeschöpft. Sie enthält die angereicherten Erze. Das gesamte Verfahren bezeichnet man als »Schwimmaufbereitung« oder »Flotation«.

*Das Röstverfahren.* Das Rösten sulfidischer Erze studieren wir an käuflichem Zink- oder Bleisulfid. Wir bringen einen halben Teelöffel des grob gepulverten Sulfiderzes in die Mitte eines etwa 25 cm langen Rohres aus schwerschmelzbarem Glas (siehe Abb. 5.2.). Ein Ende des Rohres verschließen wir mit einem Glaswollebausch und einem durchbohrten Stopfen, der zum Schutz vor der hohen Temperatur mit Aluminiumfolie umwickelt wird. Durch die Bohrung stecken wir ein gebogenes Glasrohr, das wir an eine Waschflasche anschließen, in die eine Lösung des Farbstoffes Fuchsin oder einfach Wasser gegeben wird. Während des Versuches müssen wir Luft über das Sulfid strömen lassen. Wir saugen die Luft dazu entweder mit der Wasserstrahlpumpe an, oder wir drücken sie von der anderen Seite des Glasrohres mit einer Luftpumpe, einem Fön oder einem als Gebläse hergerichteten Staubsauger hindurch. Der Luftstrom darf jedoch nicht zu stark sein. Notfalls regeln wir ihn durch ein T-Stück mit Schlauch und Quetschhahn so, daß gerade eine dichte Blasenfolge in der Waschflasche erzeugt wird.

Wir erhitzen jetzt das Sulfid im schwerschmelzbaren Rohr mit einem kräftigen Bunsenbrenner (Schlitzaufsatz) zur Rotglut. Über das erhitzte Erz leiten wir den Luftstrom 10 bis 15 Minuten lang. Danach hat sich das Sulfid sichtbar in Oxid umgewandelt. Wir kennen bereits die in der Hitze gelbe,




5.2. Rösten sulfidischer Erze

nach dem Erkalten jedoch weiße Färbung des Zinkoxids. Gleichzeitig hat sich die Fuchsinlösung entfärbt, und es tritt ein stechender Geruch nach Schwefeldioxid auf.

Die allgemeine Gleichung für diesen Vorgang lautet:

$2\ MeS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ MeO + 2\ SO_2$

Der Röstprozeß ist bei den Schwermetallen exoterg, es wird also Wärme freigesetzt. Infolgedessen kann die Wärmezufuhr nach dem Einsetzen der Reaktion eingestellt bzw. eingeschränkt werden. Die Sulfide brennen im technischen Prozeß von selbst ab.

### 5.2.2. Kupfer- und Bleiverhüttung im Labortiegel

Das einfachste und vor allem billigste Reduktionsmittel für oxidische Erze ist Kohlenstoff. Er wurde früher in Form von Holzkohle, heute als Koks zur Verhüttung von Oxiden herangezogen. Kohlenstoff vermag die meisten Metalloxide zu reduzieren, doch sind zur Einleitung der Reaktion meist hohe Temperaturen erforderlich. Zur Gewinnung von Kupfer und Blei genügt helle Rotglut. Um einen kleinen Porzellantiegel von etwa 10 ml Inhalt mit dem Bunsenbrenner genügend hoch erhitzen zu können, bauen wir uns einen einfachen Tiegelglühofen (Abb. 5.3.).

Wir besorgen uns dazu vom Ofensetzer einige alte Schamottestücke, die wir mit einem scharfen Meißel und einem kleinen Hammer vorsichtig aushöhlen, so daß beim Zusammensetzen der Stücke ein birnenförmiger Hohlraum entsteht, in den wir den Tiegel mit einem zurechtgebogenen Drahtdreieck einhängen. Die obere Öffnung verschließen wir durch einen aufgestülpten kleinen Blumentopf mit erweitertem Abzugsloch. Sinn der Vorrichtung ist es, die vom Brenner gelieferte Wärme auf den Tiegelraum zu konzentrieren und Wärmeverluste durch Luftströmung oder Abstrahlung zu vermindern. Notfalls leistet auch ein Blumentopf allein gute Dienste. Wir umwickeln ihn jedoch sicherheitshalber mit Eisendraht, damit bei einem eventuellen Springen die Scherben nicht auseinanderfallen.

Die Vorrichtung wird auf einem Dreifuß aufgebaut und der Tiegel von unten mit der heißesten nichtleuchtenden Bunsenflamme erhitzt. Wer ein Gebläse besitzt, kann natürlich rascher die erforderliche Temperatur erreichen.

*Reduktion von Kupferoxid.* Etwa 10 g Kupfer(II)-oxid (CuO) werden durch mäßiges Erhitzen im offenen Tiegel oder in einer Porzellanschale bei reichlich 100 °C getrocknet. Nach Zerreiben mit dem Pistill vermengen wir mit 1 g feingepulverter Holzkohle, die wir durch Abkratzen von Kohlestücken mit dem Messer bereiten.

Das Gemisch wird in einen kleinen Porzellantiegel gegeben, den wir lose (verkantet) mit dem Deckel verschließen, damit das entstehende Kohlendioxid entweichen kann.

Im Glühofen erhitzen wir kräftig, bis die Reaktion einsetzt. Danach lassen wir abkühlen und schütten den Tiegelinhalt in Wasser. Durch Aufschlämmen läßt sich die leichtere

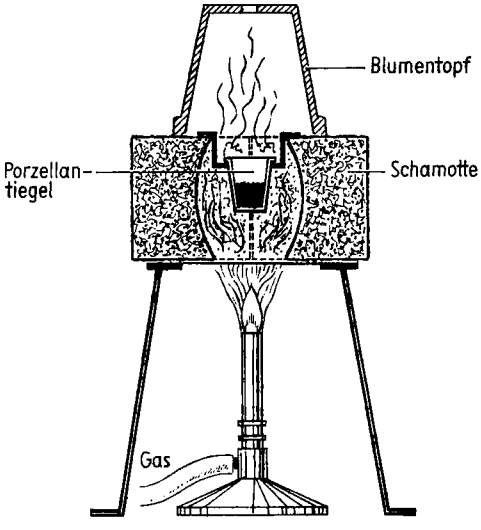
Holzkohle von den schweren, rötlichen Kupferkügelchen trennen. Wir können versuchen, die Kügelchen im fest verschlossenen Tiegel bei der höchsten Glut unseres Ofens zusammenzuschmelzen, und damit prüfen, ob wir mehr als 1000 °C erreichen.

*Blei aus Bleiglätte.* Als Ausgangsmaterial verwenden wir Blei(II)-oxid, auch Bleiglätte genannt. Es bildet ein gelbliches schweres Pulver, das für Pflaster und Kitte verwendet wird und daher in Apotheken oder Drogerien erhältlich ist. 15 g Bleioxid werden wie oben beschrieben getrocknet und mit 1 g Holzkohlepulver vermischt. Wir füllen das Gemisch in den Tiegel, schichten noch Holzkohlestückchen darauf und verschließen wiederum nur lose. Wir erhitzen nun kräftig im Glühofen, rühren nach 10 Minuten mit einem Kohlestab um und setzen das Glühen weitere 10 Minuten fort. Danach öffnen wir den Glühofen mit Hilfe einer Kohlenzange, fassen den heißen Tiegel mit einer Tiegelzange und gießen das geschmolzene Blei aus.

### 5.2.3. Das Metall im Braunstein

Metalloxide können auch zerlegt werden, indem man sie mit einem unedleren Metall zur Reaktion bringt. Das unedlere Metall verdrängt dabei das edlere aus seiner Verbindung mit Sauerstoff. Besonders häufig werden Aluminium, Magnesium und Natrium als Reduktionsmittel verwendet. Da die Reaktion von Magnesium mit Metalloxiden sehr heftig verlaufen kann und meist sehr stark verunreinigte Produkte entstehen, bevorzugen wir das harmlosere Aluminium. Aber auch beim folgenden Versuch sind die Mengen und die Vorsichtsmaßregeln genauestens einzuhalten!

5.3. Tiegelglühofen im Schnitt




*Wir gewinnen Mangan.* Wir mischen 6 g Mangandioxid, Braunstein ($MnO_2$) mit 2 g Aluminiumfeilspänen oder sehr feinen Drehspanstückchen. Die Mischung geben wir auf eine große Porzellan- oder Tonscherbe, die wir auf eine feuerfeste Unterlage stellen. Zur Zündung des Gemischs verwenden wir am besten eine sogenannte Wunderkerze, die wir mit einem Ende an der Scherbe mit Draht befestigen und am anderen vorsichtig anzünden. Um genügend Abstand halten zu können, befestigen wir den Bunsenbrenner an einem Stock von mindestens 1 m Länge. Die Mischung läßt sich auch direkt mit dem Bunsenbrenner entzünden, wenn wir die nichtleuchtende Flamme darauf richten. Die Reaktion verläuft unter hellem Aufglühen. Nach dem Erkalten finden wir ein Klümpchen von zusammengeschmolzenem dunklem Manganmetall, das von 95- bis 99%iger Reinheit ist. Mangan ist sehr spröde und kann mit dem Hammer auf einer Eisenunterlage pulverisiert werden. Frische Bruchflächen sind silberweiß, laufen aber unter Bildung verschiedener Anlauffarben an der Luft rasch dunkel an.

Das Aluminium verwandelt sich bei der Reaktion in Aluminiumoxid nach der folgenden Gleichung:

$$3\ MnO_2 + 4\ Al \rightarrow 2\ Al_2O_3 + 3\ Mn$$

Bei dem Versuch ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen, da die Reaktion sehr heftig unter Funkensprühen ablaufen kann. Selbstverständlich ziehen wir alte Sachen an und achten darauf, daß keine leicht entflammbaren Stoffe in der Nähe sind.

Ferner hüten wir uns davor, bei einem eventuellen Mißlingen der Entzündung das Gemisch zu zeitig von nahem zu betrachten. Wir warten vielmehr mindestens 5 Minuten ab, da nicht selten eine überraschende »Spätzündung« erfolgt.

Die Reduktion von Metalloxiden mit me-

tallischem Aluminium wird als Aluminothermie bezeichnet. Chromium- und Nickeloxide lassen sich analog wie Braunstein in die Metalle umwandeln. Um größere Mengen von Metallen auf aluminothermischem Wege zu erzeugen, benutzt man statt Pulver meist feinen Aluminiumgrieß, der weniger heftig reagiert, jedoch auch schwerer zu entzünden ist.

### 5.2.4. Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse

In einem der ersten Versuche haben wir Wasser durch den elektrischen Strom in seine Elemente zerlegt. In ähnlicher Weise lassen sich auch Metallverbindungen spalten, wenn man durch eine Salzschmelze einen Gleichstrom fließen läßt. Geschmolzene Salze besitzen meist eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit. Die positiv geladenen Metallionen wandern im elektrischen Feld zum Minuspol, der Katode, während die Anionen sich an dem Pluspol, der Anode, abscheiden. Auf diese Weise kann man selbst sehr unedle Metalle gewinnen, wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß keine sekundären Reaktionen mit der Luft oder mit den Elektrodenmaterialien eintreten.

*Magnesium aus Karnallit.* Der englische Chemiker Davy befreite ab 1809 als erster die Alkalimetalle Natrium und Kalium durch Schmelzflußelektrolyse aus ihren Verbindungen. Wir wollen versuchen, auf diese Weise etwas metallisches Magnesium zu erzeugen.

Zunächst brauchen wir für die Elektrolyse eine kräftige Gleichspannungsquelle. Wir benutzen möglichst einen 12-V-Akkumulator, der nicht ganz neu ist, denn am besten gelingt der Versuch bei hohen Stromstärken, die leicht zu einem Kurzschluß führen und dabei die Batterie schädigen können. Sehr geeignet ist eine ausgediente Autobatterie, die für diesen Zweck noch einmal aufgeladen wird.

Als Elektrolyt benutzt man zur Magnesiumgewinnung Karnallit, ein gemischtes Kalium-Magnesium-Chlorid der Zusammensetzung $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, das als Mineral z. B. in den Staßfurter Abraumsalzen vorkommt. Das wasserfreie Salz eignet sich wegen seines relativ niedrigen Schmelzpunktes für die elektrolytische Magnesiumgewinnung. Allerdings erzeugt man den Elektrolyten meist künstlich, indem aus verschiedenartigen Magnesiummineralien zunächst reines Magnesiumoxid (MgO) bereitet und daraus Magnesiumchlorid hergestellt wird. Dieses Salz schmilzt man dann mit Kaliumchlorid und anderen Salzzusätzen zusammen.

Wir lösen 15 g kristallisiertes Magnesiumchlorid zusammen mit 5 g Kaliumchlorid und 2 g Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale unter ständigem Rühren und Erwärmen in möglichst wenig Wasser, dampfen unter fortgesetztem Rühren zur Trockne ein und erhitzen den Rückstand einige Zeit auf etwa 300 °C, um das Salz zu entwässern. Nach dem Abkühlen wird es fein gepulvert und in einen kleinen Porzellantiegel gefüllt, der als Elektrolysezelle dient. Als Anode benutzen wir einen Kohlestab, als Katode einen breitgeklopften Nagel oder, besser, einen etwa 10 mm breiten Streifen Eisenblech. Um die Wiedervereinigung von Magnesium und Chlor zu verhindern, empfiehlt es sich, zwischen die beiden Elektroden eine Scheidewand aus Asbestpappe einzuführen, in die wir im unteren Teil mit Hilfe einer Nadel zahlreiche feine Löcher stechen. Die Pappe wird vor dem Versuch mehrfach über der Flamme erhitzt, damit organische Verunreinigungen entfernt werden.

Nach dem Zusammenbau der Zelle wird der Kohlestab an den Pluspol, die Eisenelektrode an den Minuspol der Batterie angeschlossen. Dabei schalten wir zwischen Batterie und Elektrolysezelle als Vorschaltwiderstand einen Eisendraht von 2 m Länge und 0,5 mm Durchmesser ein. Wir halten den Stromkreis zunächst noch offen, indem wir eine Klemme vom Akkumulator abnehmen.

Der Tiegel wird nun mit der heißesten Bunsenflamme oder dem Gebläse erhitzt, bis der Inhalt geschmolzen ist. Wir rühren dabei mehrfach mit einem eisernen Nagel oder einer Stricknadel. Danach verringern wir die Flamme etwas und schließen den Stromkreis. Nach 20 bis 30 Minuten brechen wir den Versuch ab, lassen erkalten, heben die Schmelze aus dem Tiegel und zerschlagen sie mit einem Hammer. Wir finden besonders in der Nähe der Katode kleine graue Magnesiumkügelchen. Wir sammeln sie, tauchen sie auf einem

Porzellan- oder Plastlöffel kurz in starke Salzsäure und werfen sie darauf sofort in etwas Methanol oder reinen Alkohol. Das Metall zeigt dann einen schönen Silberglanz, der an der Luft jedoch rasch verschwindet.

### 5.2.5. Eisen und Nickel in ungewöhnlicher Form

Metalle kann man auch durch Erhitzen leichtzersetzlicher Verbindungen erhalten. So zerfallen die meisten Edelmetallsalze in der Hitze in ihre Bestandteile. Aber auch unedlere Metalle lassen sich auf diese Weise erzeugen. Sie liegen dann als ein sehr feinverteiltes Pulver vor, das chemisch außerordentlich aktiv ist. Wir wollen dies zuerst am Eisen studieren.

*Wir gewinnen Eisenstaub.* In 10 ml Wasser lösen wir etwa 3 g Zitronensäure und fügen einen halben Teelöffel feines Eisenpulver oder sehr feine Feilspäne hinzu. In einem Reagenzglas erwärmen wir so lange, bis sich das Eisen aufgelöst hat. Erforderlichenfalls ist mehrfach Wasser nachzufüllen. Wir erhitzen weiter, bis alles Wasser verdampft ist, verschließen das Probierglas dann mit einem Glaswolle- oder Wattebausch und erhitzen kräftig, bis sich das Reagenzglas mit einem dunklen Belag überzogen hat. Der Wattebausch wird entfernt, und durch Umdrehen des heißen Glases und Nachhilfe mit einem Draht lassen wir die gebildeten Brocken von feinverteiltem Eisen auf eine feuerfeste Unterlage fallen. Sie fangen an der Luft meist von selbst an zu glühen. Das Eisen, das wir durch thermische Zersetzung von zitronensaurem Eisen erhalten haben, ist selbstentzündlich (pyrophor). Die Pyrophorität hat z. B. bei der Urangewinnung schon zu unangenehmen Bränden geführt.

*Nickel nach dem gleichen Rezept.* Auch Nikkel können wir durch Zersetzung von Salzen organischer Säuren in sehr feinverteilter Form gewinnen. Da sich Nickel jedoch in organischen Säuren schlecht auflöst, stellen wir uns Nickelmethanat (Nickelformiat), das Nickelsalz der Methansäure (Ameisensäure), folgendermaßen her: Wir fällen aus einer Nickelsulfatlösung durch Zusatz von Soda Nickelcarbonat aus, das durch Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) teilweise in Nickelhydroxid übergeht. Den Niederschlag filtrieren wir rasch ab und lösen ihn in 30- bis 50%iger Methansäure unter Erwärmen auf. Dabei entweicht Kohlensäure, und es bildet sich Nikkelformiat $(HCOO)_2Ni$, das beim Einengen der Lösung auskristallisiert. (Vorsicht! Methansäure ätzt, und die flüchtigen Dämpfe sind schädlich. Versuch daher im Freien oder unter dem Abzug durchführen!)

Statt dessen können wir das Salz auch durch doppelte Umsetzung bereiten. Wir lösen 5 g Nickelsulfat in Wasser und fügen eine Lösung von 4 g Natriummethanat hinzu. Die Salze reagieren miteinander nach dem Schema

$$NiSO_4 + 2\ HCOONa \rightarrow (HCOO)_2Ni + Na_2SO_4$$

Beim Einengen der Lösung scheidet sich das Nickelmethanat zuerst ab; das leichtlösliche Natriumsulfat verbleibt in der Mutterlauge.

Glühen des Salzes im Reagenzglas liefert dunkle Brocken von Nickelpulver. Wegen ihrer großen Oberfläche sind feinverteilte Metalle chemisch sehr aktiv. Das Nickelpulver ist beispielsweise ein ausgezeichneter Katalysator für die Anlagerung von Wasserstoff (Hydrierung) an organische Moleküle. Wir werden es für die Fetthärtung, wie in Abschn. 9.1.2. beschrieben, einsetzen. Wasserstoffperoxid wird — wie wir uns anhand des Versuches leicht überzeugen können — durch die feinverteilten Metalle katalytisch zerlegt.

Bei der technischen Gewinnung von Metallen erhält man gleichfalls häufig Metallpulver. Man spricht dann von Pulvermetallurgie.

### 5.2.6. Aus dem Rezeptbuch der Metallurgen

Die Metallgegenstände unserer Umgebung bestehen nur selten aus reinen metallischen Elementen. Lediglich die Aluminiumtöpfe oder die kupfernen Leitungsdrähte enthalten die Metalle in etwa 99%iger Reinheit. In den meisten anderen Fällen haben wir es mit Legierungen zu tun, mit Mischungen mehrerer Metalle, denen manchmal auch ein Nichtmetall zugesetzt ist. So weisen die verschiedenen Eisen- und Stahlsorten neben veredelnden Metallzusätzen geringe Mengen von Kohlen-

stoff auf, die das mechanische und thermische Verhalten entscheidend beeinflussen.

Das allgemeine Rezept zur Herstellung einer Legierung lautet: Man schmelze zuerst den Bestandteil mit dem höchsten Schmelzpunkt und füge dann die übrigen Bestandteile hinzu. Nach diesem einfachen Rezept wollen wir einige Legierungen herstellen.

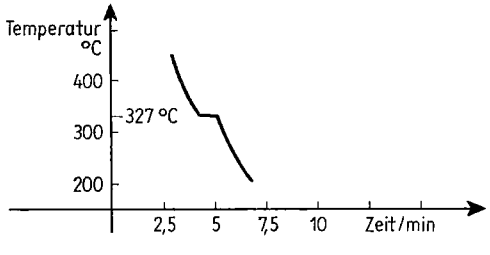
*Wir legieren Blei.* Zunächst legieren wir Blei mit Zinn und erhalten eine Legierung, die etwa dem Lötzinn entspricht.

In den Tiegel geben wir einige Gramm Blei und schmelzen es. Nun fügen wir in mehreren Versuchen verschiedene Mengen Zinn hinzu und rühren mit einem Eisendraht gut um. Mit einer Tiegelzange nehmen wir den Tiegel mit der geschmolzenen Legierung aus dem Tondreieck und setzen ihn in einen Blumentopf, den wir zu einem Drittel mit trockenem Sand gefüllt haben. Ein Thermometer mit Anzeige bis 360 °C wird in die Schmelze gesteckt. (Um ein Zerspringen zu vermeiden, ist das Thermometer durch langsames Annähern an eine Flamme vorzuwärmen!) Während des Abkühlens lesen wir genau jede halbe Minute die Temperatur ab und tragen die Meßwerte in eine vorbereitete Tabelle ein, in der links die Zeit, rechts die zugehörige Temperatur angegeben werden. Nach dem vollständigen Erstarren nehmen wir den Abkühlungsverlauf noch einige Minuten auf und brechen den Versuch dann ab.

Wer einen vollständigen Einblick in das thermische Verhalten einer Legierung gewinnen will und die nötige Geduld besitzt, beginnt am besten mit reinem Blei und setzt erst kleinere, dann größere, genau abgewogene Zinnmengen hinzu. Auf diese Weise kann die Legierung immer wieder benutzt werden.

Die gefundenen Zusammenhänge stellen wir nun grafisch dar. Auf einem Blatt Millimeterpapier tragen wir waagerecht (auf der Abszissenachse) die Zeit auf, senkrecht (auf der Ordinatenachse) die Temperatur. Abbildung 5.4. zeigt eine so erhaltene Kurve. Das reine Blei kühlt sich gleichmäßig bis 327 °C ab. Dann wird ein Haltepunkt erreicht, da das Metall erstarrt, wobei die sogenannte Schmelzwärme freigesetzt wird. Nach dem völligen Erstarren setzt wiederum eine gleichmäßige, fast geradlinige Abkühlung ein.

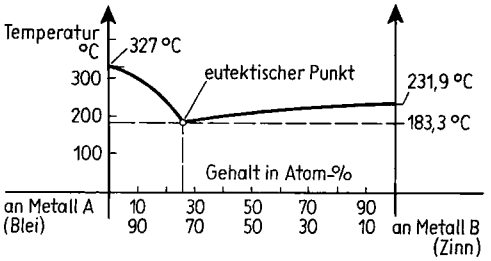
5.4. Abkühlungskurve von geschmolzenem Blei




Mit zunehmendem Zinngehalt erstarrt die Legierung zunächst bei immer niedrigeren Temperaturen. Der Beginn des Erstarrens äußert sich freilich nur in einem mehr oder weniger ausgeprägten Knick der Abkühlungskurve. Erst bei 183,3 °C erhält man – unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung am Beginn des Versuches – wiederum einen Bereich konstanter Temperatur. Danach ist die Schmelze vollständig erstarrt und kühlt sich nun gleichmäßig ab.

Erklärt wird dieses für Legierungen eigentümliche Verhalten folgendermaßen: Aus einer bleireichen Zinn-Blei-Legierung scheidet sich zuerst reines Blei ab (Bereich vom ersten Knick bis zum Haltepunkt). Das geht so lange, bis die noch flüssige Legierung eine Zusammensetzung erreicht hat, bei der von allen denkbaren Zinn-Blei-Legierungen der niedrigste Schmelzpunkt auftritt. Diese Legierung, die man Eutektikum nennt, scheidet sich dann als Ganzes ab und verursacht den Haltepunkt bei 183 °C. Sie entspricht einer Zusammensetzung von 73,9 Atomprozenten Zinn und 26,1 Atomprozenten Blei, d. h. 16,2 g Zinn auf 10 g Blei. Stellen wir von vornherein eine Legierung dieser Zusammensetzung her, so erstarrt sie ohne vorherigen Knickpunkt als Ganzes bei 183 °C. Legierungen mit noch höherem Zinngehalt scheiden zuerst Zinn aus und zuletzt wieder das Eutektikum. Aus einer Vielzahl solcher Abkühlungskurven gewinnt man das vollständige, in dieser Abbildung dargestellte thermische Zustandsdiagramm, das dem Metallurgen wichtige Aufschlüsse über die Natur der Legierungen vermittelt. Bei anderen Metallkombinationen kann es wesentlich kompliziertere Einzelheiten, z. B. mehrere eutektische Punkte, aufweisen.

Zum Schluß gießen wir unsere Legierungen zu Stangen aus und können sie als Löt-




5.5. Thermisches Zustandsdiagramm von Blei-Zinn-Legierungen. Am eutektischen Punkt enthält die Schmelze 26,1 Atom % Pb und 73,9 Atom % Sn.

zinn verwenden. Wir stellen dazu am besten einen Bleigehalt von 50 bis 70 Gewichtsprozenten ein.

Sehr niedrig schmelzende Legierungen können wir nach folgenden Rezepten bereiten:

*Newtons Legierung*: 31 Gewichtsteile Blei, 19 Teile Zinn und 50 Teile Bismut.

Schmelzpunkt: 95 °C.

*Woods Legierung*: 25 Teile Blei, 12,5 Teile Zinn, 50 Teile Bismut und 12,5 Teile Cadmium. (Cadmium kann am besten aus einer Galvanisierwerkstatt beschafft werden.)

Schmelzpunkt: 60 °C.

Löffel aus dieser Legierung schmelzen bereits, wenn man mit ihnen heißen Kaffee umrührt. Sie wurden früher gelegentlich als Scherzartikel angeboten. Allerdings dürfen damit umgerührte Getränke wegen der starken Giftigkeit von Cadmium-, Blei-, und Bismutsalzen nicht genossen werden!

Etwas Messing können wir in unserem kleinen Glühofen herstellen, indem wir wenig Kupfer mit der stärksten Bunsenflamme oder, besser, im Gebläse zum Schmelzen bringen und dann Zinkstückchen hineinwerfen. Wir können auch von vornherein Schnitzel beider Metalle in den Tiegel geben. 60er Messing enthält beispielsweise 60 Gewichtsteile Kupfer und 40 Gewichtsteile Zink; es wäre also gut geeignet.

Für Zinkspritzguß verwendet man eine Legierung aus etwa 94% Zink, 4% Aluminium und 2% Kupfer.

*Härtung von Stahl.* Die bei weitem größte Bedeutung von allen Legierungen besitzen nach wie vor die Stähle verschiedener Zusammensetzungen. Während einfache Stähle (Automatenstahl) aus Eisen relativ hoher Reinheit bei definiertem Kohlenstoffgehalt von 0,07 bis 0,5% hauptsächlich durch physikalische Verbesserung ihrer Struktur hervorgehen, werden hochveredelte legierte Stähle durch Zusatz solcher Elemente wie Silicium, Kupfer, Mangan, Nickel, Chromium, Wolfram, Vanadium, Molybdänium hergestellt. Wir wollen uns im folgenden mit einigen einfachen Versuchen begnügen. Mit ausgedienten Rasierklingen lassen sich sehr leicht Härtungsversuche anstellen. Wir verwenden sowohl einfache Kohlenstoffstahlklingen als auch die neuen Erzeugnisse aus rostfreiem legiertem Stahl, wie Chroma, Triton oder Polsilver. Die Klingen sind zunächst sehr elastisch, und Glas kann mit ihnen nicht ohne weiteres geritzt werden. Wenn wir die Klinge mit einer Pinzette oder Zange in die nichtleuchtende Bunsenflamme halten, zeigen sich während der Erwärmung wechselnde Anlauffarben, zunächst Gelb, später Blau und zuletzt Grau, die aus Eisenhammerschlag ($Fe_3O_4$) in dünner Schicht bestehen. Wenn wir eine hellrot glühende Klinge rasch in kaltes Wasser eintauchen, so platzt die in der oxydierenden Atmosphäre gebildete Schicht in Form von Flittern ab. Der Stahl ist jetzt ziemlich spröde und bricht bei Biegebeanspruchung sehr leicht. Andererseits hat die Härte erheblich zugenommen, denn wir können ohne weiteres Glas ritzen. Um den Nachteil der großen Sprödigkeit bei möglichst weitgehender Beibehaltung der größeren Härte zu überwinden, wird der Stahl nach dem Abschrecken »angelassen«, indem man ihn je nach Qualität und Verwendungszweck auf 220 bis 700 °C kurze Zeit erwärmt.

Wenn wir in einem Ölbad (Vorsicht!) oder auf einer passend temperierten Heizplatte die Klingen auf 230 bis 330 °C erhitzen, nimmt ihre Oberfläche nacheinander eine gelbe, braune, rote, blaue und schließlich graue Färbung an. Häufig werden Grammophonnadeln und Rasierklingen bis zur Gelbfärbung bei 230 °C angelassen, Uhrfedern hellblau bei 310 °C, Sägen und Messer kornblumenblau bei 295 °C.

Die beim Glühen, Härten und Anlassen auftretenden Veränderungen wichtiger Werkstoffeigenschaften beruhen auf Änderungen der Realstruktur (Kristallitgröße, Baufehler) sowie auf der Ausscheidung von

Carbiden bzw. von Kohlenstoff.
Näheres hierzu findet der Leser in Büchern der Werkstofftechnik (s. Anhang).

Hervorragende mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit zeichnen die hochlegierten und darum natürlich teuren Chromium-Nickel-Stähle aus. Am bekanntesten von ihnen ist der schon in Abschnitt 5.1.11. erwähnte 18/8-Stahl. Dabei bewirkt das Chromium durch Ausbildung einer passivierenden Oberflächenschicht (vgl. den folgenden Abschnitt!) eine starke Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, während der Nickelzusatz die mechanischen Eigenschaften verbessert.

In einigen Versuchen überzeugen wir uns zunächst davon, daß Proben aus 18/8-Stahl oder ähnlichen Legierungen (rostfreie Rasierklingen, abgebrochene Messer, Blechproben vom Mechaniker) selbst von starker Salpeter- oder Schwefelsäure kaum angegriffen werden. Salzsäure bewirkt dagegen infolge teilweiser Zerstörung der Schutzschicht eine als Lochfraß bekannte Korrosionserscheinung. Um für die Analytik kleine Mengen in Lösung zu bringen, behandeln wir die Stahlproben im Reagenzglas mit Königswasser. (Königswasser stellen wir aus drei Teilen konzentrierter Salz- und einem Teil konzentrierter Salpetersäure her. Achtung, stark ätzende und giftige Dämpfe!) Nachdem wir die abgekühlte Lösung vorsichtig mit Wasser auf etwa das Fünffache verdünnt haben, neutralisieren wir durch langsamen Zusatz von Sodalösung und führen nunmehr die oben beschriebenen Nachweisreaktionen für Chromium und Nickel, aber auch für Molybdänium durch. Vielfach enthalten rostfreie Stähle zusätzlich etwa 2% Molybdänium, wodurch die Härte bei Einsatz in Werkzeugen zusätzlich verbessert wird (V4A-Stahl).

Wir überlassen es dem Leser, Eisen- und Stahlproben unterschiedlicher Herkunft und Vorbehandlung in alten Gläsern einem Korrosionstest zu unterziehen. Dazu tauchen wir die Proben teilweise in wäßrige Lösungen ein, mit denen wir den Boden der Gläser bedeckt haben. Es empfiehlt sich, vergleichend die Wirkung von gewöhnlichem und destilliertem Wasser, von Salzwasser, Magnesiumchloridlösung, Ammoniakwasser, schwefliger Säure sowie verdünnten Mineralsäuren und organischen Säuren zu studieren. Bei wenig ätzenden Flüssigkeiten ist die Rostbildung in der Nähe der Oberfläche am stärksten, weil hier der höchste Sauerstoffgehalt vorliegt. Die starke korrosionsfördernde Wirkung von Schwefeldioxid bildet ein wichtiges Problem bei der Reinigung von Industrieabgasen, die aufgrund des Schwefelgehaltes von Kohle und Erzen stets $SO_2$ enthalten.

## 5.3. Kleine Elektrochemie der Metalle

Elektrochemische Erscheinungen sind sowohl für die chemische Technik als auch für die Forschung sowie für die theoretische Chemie von grundlegender Bedeutung. Wir haben ja die Chlor-Alkali-Elektrolyse und die Gewinnung von Metallen durch Schmelzflußelektrolyse bereits kennengelernt.

Nun wollen wir an wenigen einfachen Experimenten einige Gesetzmäßigkeiten der Elektrochemie wäßriger Lösung studieren und galvanische Elemente sowie die Herstellung von schützenden galvanischen Überzügen behandeln. Elektrochemische Verfahren werden darüber hinaus auch in der modernen chemischen Analytik in zunehmendem Umfang eingesetzt, sie eignen sich ferner zur Bestimmung wichtiger Größen der theoretischen Chemie. Schließlich ist auch die Korrosion der metallischen Werkstoffe, die unserer Volkswirtschaft leider sehr erhebliche Schäden zufügt, in den meisten Fällen ein elektrochemischer Prozeß.

### 5.3.1. Rund um die Spannungsreihe

Eine für das Verständnis elektrochemischer Erscheinungen grundlegende Erkenntnis kommt in der »Spannungsreihe« der Metalle zum Ausdruck. Danach lassen sich die Metalle in eine Reihe einordnen, die mit den unedlen, elektronegativen Metallen beginnt und mit den elektropositiven Edelmetallen endet:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Das ist die im Ergebnis vielfältiger Experi-

mente festgelegte Spannungsreihe für die wichtigsten Metalle und den Wasserstoff. Wenn zwei beliebige Stoffe der Reihe zu Elektroden eines galvanischen Elements gemacht werden, nimmt das vorhergehende Material gegenüber dem nachfolgenden eine negative Spannung an. Die Größe der elektrischen Spannung (Potentialdifferenz) hängt vom Abstand in der Spannungsreihe und von der Beschaffenheit des Elektrolyten ab.

Das Wesen der Spannungsreihe erkennen wir schon aus einigen einfachen Versuchen, für die wir weder eine Stromquelle noch elektrische Meßgeräte benötigen.

*Metallene Überzüge, »Bäume« und »Eisblumen« ohne Strom.* Wir lösen etwa 10 g kristallisiertes Kupfersulfat (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) in 100 ml Wasser und tauchen einen eisernen Nagel oder ein Stück Eisenblech in die Lösung. (Es empfiehlt sich, das Eisen vorher mit feinem Schmirgelpapier blank zu reiben.) Nach kurzer Zeit überzieht sich das Eisen mit einer rötlichen Schicht von abgeschiedenem Kupfer. Das unedlere Eisen verdrängt das edlere (elektropositivere) Kupfer aus der Lösung, indem Eisen in Ionenform gelöst wird, während sich Kupfer als Metall abscheidet. Der Vorgang findet freilich nur so lange statt, wie die Lösung mit dem Eisen in Berührung gelangt. Hat sich die Eisenoberfläche vollständig mit Kupfer überzogen, so kommt er praktisch zum Stillstand. Die Kupferschicht ist übrigens ziemlich porös, so daß sich die stromlose Abscheidung im allgemeinen nicht zur Herstellung schützender Überzüge eignet.

In weiteren Versuchen legen wir kleine Streifen von Zink- und Bleiblech in die Kupfersulfatlösung. Nach 15 Minuten nehmen wir die Streifen heraus, spülen sie und beobachten mit dem Mikroskop. Wir erkennen hübsche eisblumenartige Gebilde, die im auffallenden Licht rot erscheinen und aus abgeschiedenem Kupfer bestehen. Auch hier haben also die unedleren Metalle das Kupfer aus dem Ionenzustand verdrängt.

Andererseits vermag das Kupfer Metalle abzuscheiden, die in der Spannungsreihe hinter ihm stehen, also elektropositiver sind. Wir geben auf einen Kupferblechstreifen oder einen breitgeklopften Kupferdraht (vorher blank schmirgeln!) einige Tropfen Silbernitratlösung. Mit bloßem Auge erkennen wir einen schwärzlichen Belag, mikroskopisch im Auflicht feine Nadeln und »Bäumchen«.

Aber auch Zink läßt sich stromlos abscheiden, nur müssen wir dazu ein noch elektronegatives Metall verwenden. Abgesehen von den Metallen, die schon mit Wasser heftig reagieren, finden wir in der Spannungsreihe oberhalb des Zinks das Magnesium. Wir geben daher auf ein Stück Magnesiumband oder einen feinen Elektrondrehspan einige Tropfen Zinksulfatlösung, die wir durch Auflösen von Zinkschnitzel in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Zugleich mit dem Zinksulfat fügen wir einige Tropfen Brennspiritus hinzu. An den Rändern des Magnesiums erkennen wir nach kurzer Zeit, besonders unter dem Mikroskop, abgeschiedenes Zink in Form von feinen Kriställchen.

Allgemein ist also jedes Glied der Spannungsreihe imstande, die darauffolgenden aus dem Ionenzustand zu verdrängen. Wenn wir das jedoch mit beliebigen Kombinationen prüfen, werden uns Enttäuschungen nicht erspart bleiben. Tauchen wir etwa ein Stück Aluminiumblech in die Lösungen, so müßten Kupfer, Eisen, Blei und Zink abgeschieden werden. Wir beobachten jedoch nichts dergleichen. Die Ursache für das Ausbleiben der Abscheidung ist nicht etwa ein Fehler der Spannungsreihe, sondern sie liegt in einer besonderen Hemmung der Reaktion begründet, die im Falle des Aluminiums durch eine dünne oberflächliche Oxidschicht bedingt ist. Wir bezeichnen das Aluminium in diesen Lösungen als »passiv«.

### 5.3.2. Wir blicken hinter die Kulissen

Um die eben durchgeführten Prozesse zu formulieren, können wir uns auf die Kationen beschränken, die Anionen dagegen weglassen, da sie an der Reaktion selbst nicht unmittelbar teilnehmen. (Allerdings wird die Geschwindigkeit der Abscheidung auch von der Art des Anions beeinflußt.) Wenn wir sowohl für das abgeschiedene als auch für das aufgelöste Metall einfachheitshalber die Wertigkeit 2 annehmen, können wir schreiben:

$$Me_1 + Me_2^{++} \rightarrow Me_1^{++} + Me_2,$$

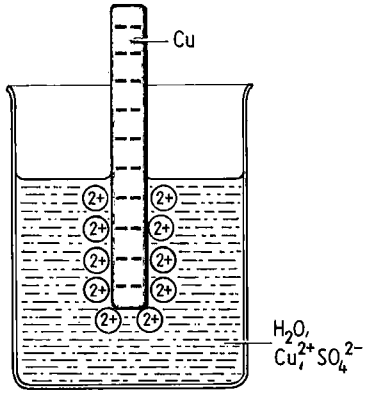
wobei im ersten Versuch des vorigen Abschnitts für $Me_1$ Fe und für $Me_2$ Cu zu setzen ist. Der Prozeß besteht also in einem Austausch von Ladungen in Form von Elektronen zwischen den Atomen und Ionen der beiden Metalle. Betrachten wir – als Teilreaktionen – die Auflösung des Eisens bzw. die Abscheidung des Kupfers allein, so erhalten wir:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$$
$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$$

(Mit $e^-$ bezeichnen wir ein Elektron)

Wir betrachten nun ein einzelnes Metall, das in Wasser oder in eine Salzlösung eintaucht, mit deren Kationen ein Austausch aufgrund der Stellung in der Spannungsreihe nicht möglich ist. Trotzdem wird das Metall ein gewisses Bestreben haben, als Ion in Lösung zu gehen. Dabei werden zwei Elektronen (für den Fall eines zweiwertigen Metalls) an das eintauchende Blech abgegeben. Infolgedessen lädt sich das Blech gegenüber der Lösung negativ auf, und an der Grenzfläche bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. (Abb. 5.6.) Diese Spannungsdifferenz wirkt einer weiteren Auflösung des Metalls entgegen, so daß der Vorgang bald zum Stillstand kommt. Tauchen wir zwei verschiedene Metalle in die Lösung, laden sich beide Metalle auf, das elektropositivere jedoch weniger stark als das unedlere, denn seine Atome haben eine geringere Neigung zur Abgabe von Elektronen. Jetzt sollen die beiden Metalle durch einen leitenden Draht miteinander verbunden werden. Die Spannungsunterschiede gleichen sich aus, und es fließt ein Strom von Elektronen vom elektronegativeren zum elektropositiveren Metall, das den Pluspol des Elements bildet. Nun setzt eine Reaktion ein, bei der das unedlere Metall in Lösung geht, während Kationen der Lösung an dem edleren Metall abgeschieden werden.

5.6. Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an einem Kupferstab, der in $CuSO_4$-Lösung taucht




(2+) vom Stab gelieferte Ionen
– vom Stab aufgenommene Elektronen

*Das Wesen der galvanischen Elemente.* Die soeben angestellten, etwas abstrakten Überlegungen wollen wir mit einigen Experimenten veranschaulichen.

Zunächst füllen wir ein Becherglas von 250 ml Inhalt reichlich zur Hälfte mit etwa 10%iger Schwefelsäure und tauchen ein nicht zu kleines Stück Zinkblech sowie ein Kupferstück ein. An beiden Elektroden haben wir kupferne Drähte durch Löten oder Anklemmen befestigt. Die Anschlüsse sollen jedoch außerhalb der Lösung liegen!

Solange die Drähte nicht miteinander verbunden werden, beobachten wir an der Kupferelektrode nichts, am Zink dagegen eine Auflösung, die von einer Wasserstoffentwicklung begleitet wird. Zink ist nach der Spannungsreihe elektronegativer als Wasserstoff, es vermag diesen daher aus dem Ionenzustand zu verdrängen. Daneben bildet sich an beiden Metallen die soeben erklärte elektrische Doppelschicht aus. Wir überzeugen uns am besten mit einem Multizet oder einem Voltmeter von der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Unmittelbar nach dem Anschluß schlägt der Zeiger des Instruments auf etwa 1 V aus, doch geht die Spannung sehr rasch zurück. Aus der Polung des Instruments entnehmen wir, daß die Kupferelektrode tatsächlich der positive Pol ist. Das können wir auch ohne Multizet, auf elektrochemischem Wege, nachweisen. Wir stellen uns in einem kleinen Becherglas oder einem Reagenzglas eine gesättigte Kochsalzlösung her, fügen etwa 0,5 ml einer alkoholischen Lösung des Indikators Phenolphthalein zu und tauchen die beiden Drahtenden in die Lösung. Am negativen Pol beobachten wir eine schwache rötliche Färbung, die durch katodisch gebildete Natronlauge hervorgerufen wird.

In weiteren Versuchen können wir die verschiedensten Metallpaare in die Zelle einsetzen und die Spannung bestimmen. Magnesium und Silber geben beispielsweise wegen ihres großen Abstandes in der Spannungsreihe eine besonders hohe Potentialdifferenz, Zink und Eisen dagegen nur eine sehr kleine von wenigen Zehntel Volt. Mit Aluminium erhalten wir wegen der Passivität praktisch keinen meßbaren Strom.

Alle diese galvanischen Elemente oder — wie der Elektrochemiker sagt — »Ketten« haben den Nachteil, daß ihre Spannung bei Stromentnahme sehr rasch nachläßt. (Die Elektrochemiker messen genaue Spannungswerte daher stets in stromlosem Zustand durch »Kompensation«, d. h. durch Vergleich mit einer anderen Spannungsquelle.)

Um dieses Absinken zu erklären, betrachten wir die Vorgänge im Kupfer-Zink-Element etwas genauer: An der Katode der Kette geht Zink nach der Gleichung

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

in Lösung. An der Kupferelektrode scheiden sich dagegen Wasserstoffionen der Schwefelsäure ab. Sie vereinigen sich mit den Elektronen, die über den Draht von der Zinkelektrode kommen, und es bilden sich Wasserstoffbläschen:

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$

Nach kurzer Zeit bedeckt sich das Kupfer mit einer Schicht aus feinsten Wasserstoffbläschen. Dabei verwandelt sich die Kupferelektrode in eine Wasserstoffelektrode, die Spannungsdifferenz sinkt ab. Man bezeichnet diesen Vorgang als »Polarisation« der Elektrode. Die Polarisation der Kupferelektrode können wir beseitigen, wenn wir nach dem Absinken der Spannung etwas Kaliumpyrochromatlösung (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) in die Zelle gießen. Die Spannung steigt danach wieder an, weil der Wasserstoff durch das Pyrochromat zu Wasser oxydiert wird. Kaliumpyrochromat wirkt in dieser Zelle also als »Depolarisator«.

*Galvanische Elemente als Stromquellen.* Für praktische Anwendungen eignen sich nur galvanische Ketten, deren Elektroden »unpolarisierbar« sind, oder Ketten, bei denen die spannungsmindernde Polarisation durch Zusätze von Depolarisatoren wieder aufgehoben wird.

Als Beispiel eines unpolarisierbaren Elements betrachten wir das »Daniell-Element«, das früher häufig als Elektrizitätsquelle verwendet wurde.

Das Daniell-Element enthält gleichfalls Kupfer und Zink als Elektroden, doch tauchen die beiden Metalle in verschiedene Lösungen ein. Die Zinkelektrode befindet sich in einer porösen Tonzelle, die mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 20%ig) gefüllt ist. Das Tongefäß wird in ein größeres Glas eingehängt, in dem sich konzentrierte Kupfersulfatlösung sowie am Boden eine Schicht von Kupfersulfatkristallen (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) befinden. Als zweite Elektrode ist in diesem Gefäß ein Zylinder aus Kupferblech untergebracht.

GIFT

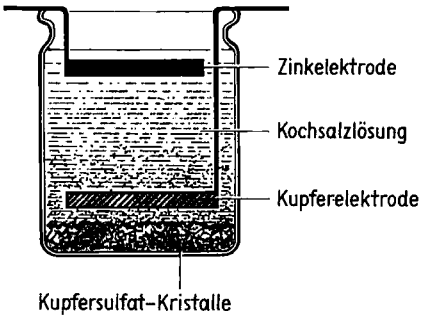
Wir können ein leistungsfähiges Element aus einem Glas, einer käuflichen Tonzelle oder notfalls einem Blumentopf, dessen Abzugsloch wir verschließen, und zwei genügend großen Elektroden aufbauen.

In Betrieb löst sich Zink zu Zinksulfat auf, und am Pluspol scheiden sich Kupferionen auf der Kupferelektrode ab.

Die Kupferelektrode wird dabei also nicht verändert. Das Element ist unpolarisierbar, weil sich keine Fremdschichten auf den Elektroden abscheiden, und es liefert eine Spannung von etwa 1 V. (Theoretisch beträgt die »Klemmspannung« 1,10 V, doch messen wir bei Stromentnahme einen etwas kleineren Wert, da ein Teil der Spannung infolge des elektrischen Widerstandes der Zelle im Element abfällt. Wenn wir keinen Strom entnehmen, müssen wir die Zinkelektrode natürlich aus der Schwefelsäure herausziehen, da sie sich andernfalls zu unserem Ärger von selbst unter Wasserstoffentwicklung auflösen würde.

GIFT

Eine einfachere Ausführungsform, bei der die poröse Trennwand entbehrlich ist, zeigt die Abbildung 5.7. Die Zinkelektrode ist am oberen Ende, die Kupferelektrode in der Nähe des Bodens des Glases angebracht. Die gesamte Zelle wird mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Auf den Boden des Glases schütten wir eine Handvoll Kupfersulfatkristalle. Die schwerere Kupfersulfatlösung vermischt sich bei ruhigem Stehen nur sehr langsam mit der überstehenden Kochsalzlösung. Bei Betrieb scheidet sich daher Kupfer ab,




5.7. Einfaches Daniell-Element

während im oberen Teil der Zelle Zink als Chlorid bzw. Sulfat gelöst wird.

Wegen ihrer bequemen Handhabung benutzt man heute für Batterien fast ausschließlich die »Trockenelemente«, die aus dem früheren Leclanché-Element hervorgegangen sind. Als Elektroden dienen ein Zinkzylinder und ein Kohlestab. Der Elektrolyt besteht aus einer Paste, die vorwiegend Ammoniumchlorid enthält. Zink löst sich darin auf, und Wasserstoff wird an der Kohle abgeschieden. Um die Polarisation zu beseitigen, ist der Kohlestab mit einer Mischung aus Kohlepulver und Braunstein umhüllt, die von einem Leinwandbeutel zusammengehalten wird. Die Kohlestückchen vergrößern die Elektrodenoberfläche, während Braunstein den Wasserstoff langsam oxydiert und somit als Depolarisator wirkt. Allerdings ist die depolarisierende Fähigkeit des Braunsteins geringer als die des oben benutzten Pyrochromats. Infolgedessen lassen Trockenelemente bei größerer Stromentnahme rasch in der Spannung nach, sie »ermüden« wegen der Polarisation. Erst nach einiger Zeit wird der Wasserstoff vom Braunstein oxydiert. Die Elemente erholen sich daher wieder, wenn einige Zeit kein Strom entnommen wird. Wir prüfen das mit einer käuflichen Taschenlampenbatterie, die wir mit einer Glühlampe »belasten«. Parallel zur Glühlampe, d. h. direkt an die Klemmen, schließen wir die Pole eines Voltmeters (Multizet) an. Die Spannung beträgt zunächst knapp 4,5 V. (In Taschenlampenbatterien sind meist drei Zellen hintereinandergeschaltet, von denen jede theoretisch 1,48 V liefert.) Nach einiger Zeit beobachten wir eine Abnahme der Spannung. Zugleich leuchtet die Glühlampe schwächer. Wir schalten schließlich ab und prüfen mit dem Multizet, wie lange die Batterie zur Erholung benötigt.

Ein wichtiger Sonderfall sind die regenerierbaren Elemente, die wir als Sammler oder Akkumulatoren kennen. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß der stromliefernde Vorgang umgekehrt werden kann, wenn nach der Entladung des Elements durch Anlegen einer äußeren Gleichspannung ein Strom in umgekehrter Richtung durch die Zelle geschickt wird.

Am wichtigsten ist auch heute noch der Bleiakkumulator, dessen Elektrolyt aus verdünnter Schwefelsäure besteht, in die Paare von Bleiplatten als Elektroden eintauchen. Die positiven Platten erhalten einen Überzug aus Bleiperoxid, $PbO_2$, die negativen bestehen aus metallischem Blei. Die Klemmspannung beträgt etwa 2,1 V je Zelle. Während der Entladung bildet sich an beiden Plattenarten Bleisulfat, das beim Aufladen in metallisches Blei bzw. Bleiperoxid zurückverwandelt wird.

### 5.3.3. Elektrolytische Metallabscheidung

Die Abscheidung von Metallen aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe des elektrischen Stromes ist die Umkehrung der elektrolytischen Auflösung, die wir bei galvanischen Elementen kennenlernten. Wir untersuchen zuerst die Abscheidung von Kupfer, die im Kupfer-Coulombmeter zur Messung von Elektrizitätsmengen benutzt wird.

*Das Kupfer-Coulombmeter.* In ein Becherglas oder, besser, in ein kleines quaderförmiges »Aquarienglas« hängen wir ein großes Stück Kupferblech so ein, daß der umgebogene Rand am Gefäßrand als Halterung dient. An diesem Rand klemmen wir eine Zuleitung an. Ein zweites Kupferblech wird auf die gleiche Art als Katode befestigt. Den Elektrolyten bereiten wir nach folgendem Rezept:

125 g kristallisiertes Kupfersulfat (Vorsicht, Gift!), 50 g konzentrierte Schwefelsäure und 50 g Alkohol (Brennspiritus) werden zu 1 l Lösung benötigt. Wir lösen dazu das Kupfersulfat zuerst in 500 ml Wasser, fügen dann vorsichtig in kleinen Portionen (Er-

wärmung, Spritzgefahr!) die Schwefelsäure hinzu, danach den Alkohol, und schließlich wird mit Wasser auf ein Volumen von 1 l aufgefüllt.

Die fertige Lösung gießen wir in das Coulombmeter und schließen über einen Regelwiderstand und ein Amperemeter (Multizet) einen Bleiakkumulator an. Der Strom muß mit dem Widerstand so eingeregelt werden, daß die Stromdichte zwischen 0,02 und 0,01 A je $cm^2$ Elektrodenoberfläche liegt. Besitzen unsere Kupferbleche einseitig eine Fläche von 50 $cm^2$, muß die Stromstärke zwischen 0,5 und 1 A liegen.

Nach einiger Zeit beobachten wir an der Katode (Minuspol) eine Abscheidung von hellrotem metallischem Kupfer, während an der Anode (Pluspol) Kupfer in Lösung geht. Wir betreiben unser Coulombmeter etwa eine halbe Stunde zur Reinigung der Kupferbleche. Danach entnehmen wir die Katode, trocknen sie vorsichtig mit Fließpapier und wägen sie so genau wie möglich. Wir setzen die Elektrode wieder ein, schließen den Stromkreis und halten die Stromstärke mit Hilfe des Vorwiderstandes auf einem konstanten Wert, z. B. auf 1 A. Nach genau einer Stunde öffnen wir den Stromkreis und wägen die getrocknete Katode erneut. Bei einem Ampere und einer Stunde Stromzufluß können wir eine Gewichtszunahme von 1,18 g feststellen.

Eine Elektrizitätsmenge von einer Amperestunde vermag demnach 1,18 g Kupfer abzuscheiden. Allgemein gilt:

Die abgeschiedene Stoffmenge n ist der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge $I \cdot t$ direkt proportional. Um 1 Mol eines einwertigen Stoffes zu entladen, wird eine Elektrizitätsmenge benötigt, die gleich dem Produkt aus der Elementarladung e und der Anzahl einwertiger Ionen pro Mol $N_L$ (Loschmidtsche Konstante) ist:

$$F = e \cdot N_L = 1{,}6021 \cdot 10^{-19}\,As \cdot 6{,}0225 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}$$

Dieses Produkt ist eine wichtige Naturkonstante; zu Ehren des Entdeckers der Grundgesetze der Elektrolyse wird sie als Faradaykonstante bezeichnet und mit dem Symbol F abgekürzt. Der genaue Wert ist F = 96 494 $As\,mol^{-1}$.

Werden n Mol einwertiger Ionen entladen, so beträgt die erforderliche Elektrizitätsmenge

$$I \cdot t = n \cdot F.$$

Bei mehrwertigen Ionen haben wir statt n die Äquivalentmenge $n_Ä$ einzusetzen, die dem Produkt aus Molzahl und wirksamer Wertigkeit entspricht (vgl. Abschn. 4.1.3.). Für beliebige Ionen gilt demnach anstelle von (16):

$$I \cdot t = n_Ä \cdot F \quad \text{oder}$$

$$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$$

Die Wertigkeit z nimmt gewöhnlich Werte von 1 bis 3 an ($Na^+ : z = 1$; $Cu^{2+} : z = 2$; $Cr^{3+} : z = 3$); bei Komplexionen kann z auch 4 betragen.

Drücken wir mittels $n = m/M_r$ die Molzahl noch durch die Masse m in g und die relative Molekülmasse $M_r$ aus, so können wir die obige Gleichung benutzen, um bei bekanntem Strom und gemessener Zeit die elektrolytisch abgeschiedene Stoffmenge zu berechnen. Früher wurde das Kupfer-Coulombmeter auch umgekehrt benutzt, um aus der abgeschiedenen Kupfermenge die Stromstärke zu ermitteln, und das analoge Silber-Coulombmeter diente bis 1947 als Normal für die Definition der Stromstärke.

Die Stromdichte muß bei Gebrauch des Kupfer-Coulombmeters stets in den angegebenen Grenzen gehalten werden. Ist sie kleiner als 0,01 A je $cm^2$, findet man zuwenig Kupfer, da teilweise einwertige Kupferionen gebildet werden. Bei zu hoher Stromdichte haftet das abgeschiedene Metall schlecht, und man verliert bei der Entnahme der Elektrode leicht etwas Kupfer.

*Galvanische Überzüge.* Praktische Anwendung findet die galvanische Abscheidung von Metallen in erster Linie zur Erzeugung dünner Metalloberflächenschichten zum Schutz vor Korrosion und zur Erzielung eines spiegelnden Glanzes.

Außerdem werden Metalle, insbesondere Kupfer und Blei, durch anodische Auflösung und anschließende katodische Abscheidung gereinigt (elektrolytische Raffination).

Um Eisen zu verkupfern oder zu vernikkeln, reinigen wir einen möglichst glatten eisernen Gegenstand zunächst sorgfältig, indem wir ihn mit Schlämmkreide polieren und zur Entfettung nacheinander mit verdünnter Natronlauge (Vorsicht, Ätzgefahr!), Wasser und Alkohol abwaschen. Ist der Gegenstand

grob mit Rost oder Zunder bedeckt, so »beizen« wir ihn vorher noch einige Minuten in 10- bis 15%iger Schwefelsäure.

Der blanke Gegenstand wird nun als Katode in einen elektrolytischen Trog (kleines Aquariengefäß oder Becherglas) eingehängt.

Zur Verkupferung nehmen wir ein Bad aus 250 g Kupfersulfat (Vorsicht! Gift!) und 80 bis 100 g konzentrierter Schwefelsäure auf 1 l Wasser (Vorsicht, Ätz- und Spritzgefahr!). Als Anode benutzen wir gleichfalls ein Kupferblech. Die Fläche der Anode soll etwa gleich der zu verkupfernden Fläche sein. Wir erreichen das, indem wir die Kupferanode entsprechend tief in das Bad einhängen.

Wir legen eine Spannung von etwa 3 bis 4 V (2 Akkuzellen) an und elektrolysieren mit einer Stromdichte von 0,02 bis 0,04 A je $cm^2$. Die Temperatur des Bades soll 18 bis 25 °C betragen. Es ist darauf zu achten, daß sich Anodenfläche und die zu verkupfernde Fläche parallel gegenüberstehen. Je nach der Dauer der Elektrolyse erhält man dünnere oder stärkere Kupferschichten.

Eine Vorverkupferung ist häufig nötig, um andere Metalle festhaftend abzuscheiden. Das gilt besonders für die Verchromung von Eisen, aber auch bei der Vernickelung von Zinkspritzguß und in anderen Fällen wird vorher eine dünne Kupferschicht aufgetragen. Hierzu benutzt man allerdings meist die sehr giftigen »cyanidischen Bäder«.

Ein Nickelbad bereiten wir aus 25 g kristallisiertem Nickelsulfat und 10 g Borsäure $H_3BO_3$ (schuppenförmige Kristalle, eine 3%ige Lösung wird als Desinfektionsmittel genutzt) in 450 ml Wasser. Anstelle von Borsäure läßt sich auch eine gleiche Menge vom Natriumsalz der Zitronensäure verwenden. Dieses Natriumzitrat können wir durch Neutralisieren einer Lösung von 10 g Zitronensäure mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung selbst bereiten. Als Anode wird ein möglichst großes Nickelblech eingesetzt. Die Spannung entnehmen wir einem Akkumulator und regeln mit einem Vorwiderstand auf eine Stromdichte von 0,005 A je $cm^2$ ein. Beispielsweise müssen wir bei einem Gegenstand von 20 $cm^2$ Oberfläche mit einer Stromstärke von 0,1 A arbeiten. Nach einer halben Stunde ist der Gegenstand vernickelt. Wir nehmen ihn aus dem Bad und wischen ihn mit einem Tuch ab. Übrigens dürfen wir das Vernickeln nicht zwischendurch unterbrechen. Die Nikkelschicht kann dabei passiv werden, und das später abgeschiedene Nickel haftet schlecht.

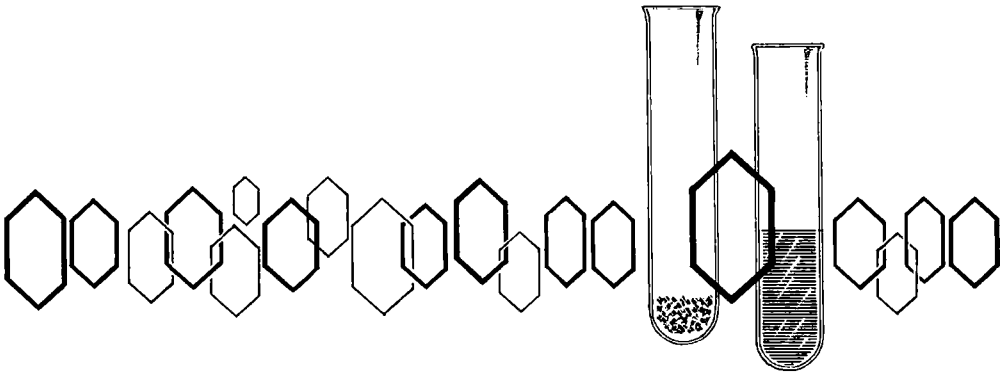
Um einen spiegelnden Hochglanz ohne mechanisches Polieren zu erzielen, setzt man den galvanischen Bädern sogenannte Glanzbadmittel hinzu. Diese Stoffe sind meist Geheimrezepte der jeweiligen Hersteller. Es eignen sich Leim, Gelatine, Zucker usw.

Die Verchromung erfolgt – bei Eisen nach Vorverkupferung – aus einem Bad von 40 g Chromsäure, $CrO_3$ (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!), und genau 0,5 g Schwefelsäure (keinesfalls mehr) auf 100 ml Wasser. Die Stromdichte liegt bei etwa 0,1 A je $cm^2$, und als Anode verwendet man Blei, dessen Oberfläche etwas kleiner sein soll als die zu verchromende Fläche.

Nickel- und Chrombäder werden am besten leicht angewärmt (etwa auf 35 °C). Es ist zu beachten, daß Chrombäder – vor allem bei längerem Betrieb und hohen Stromstärken – chromsäurehaltige Dämpfe entwickeln können, die sehr gesundheitsschädlich sind. Verchromungen sind daher nur unter dem Abzug oder im Freien durchzuführen.

Bei der Verchromung – in geringerem Maße auch bei der Vernickelung – wird übrigens nicht der gesamte Strom zur Metallabscheidung verbraucht. Vielmehr findet gleichzeitig eine Wasserstoffentwicklung statt. Aufgrund der Spannungsreihe sollte man sogar erwarten, daß Metalle, die vor dem Wasserstoff stehen, überhaupt nicht aus wäßriger Lösung abgeschieden werden können. Vielmehr sollte praktisch nur der elektropositivere Wasserstoff abgeschieden werden. Ähnlich wie die anodische Metallauflösung ist jedoch die katodische Wasserstoffentwicklung in vielen Fällen gehemmt. Sie setzt nennenswert erst bei höheren Spannungswerten ein, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Man nennt diese Erscheinung »Wasserstoffüberspannung«. Sie ist z. B. für Blei besonders groß. Nur diesem Umstand verdanken wir die Funktion des Bleiakkumulators. Andernfalls würde beim Aufladen katodisch Wasserstoff statt $PbO_2$ entstehen. Dank der Überspannung beginnt die Wasserstoffentwicklung wesentlich erst, wenn der Sammler fast vollständig geladen ist.

# 6. Die Chemie des Kohlenstoffs



## 6.1. Die Rohstoffbasis der organischen Chemie

Im Jahre 1828 stellte der damals noch sehr junge Chemieprofessor Wöhler erstmalig eine organische Verbindung, den Harnstoff, synthetisch aus anorganischem Material her. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts berichtete der schwedische Chemiker Berzelius bereits von mehr als 100 Synthesen verschiedenartiger organischer Stoffe. Dadurch setzte sich im Gegensatz zu älteren idealistischen Auffassungen die für das dialektisch-materialistische Weltbild wichtige Erkenntnis durch, wonach die Stoffe der belebten Natur normale chemische Verbindungen sind, die sich künstlich herstellen und vielfältig ineinander umwandeln lassen. Zugleich wurde damit die stürmische Entwicklung der organischen Chemie eingeleitet, die zum Entstehen neuer Industriezweige wie z. B. der Plaste- oder Waschmitteltechnik führte.

Wir wissen, daß die organischen Stoffe letztlich Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff und eventuell anderen chemischen Elementen darstellen; nur die einfachsten Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff (CO, $CO_2$) oder Metallen (Carbide) zählen zur anorganischen Chemie.

Heute kennt man Millionen organischer Verbindungen; ihre Gesamtanzahl ist viel größer als die der bekannten Verbindungen aller übrigen Elemente untereinander. Diese Sonderstellung der Kohlenstoffchemie ist darauf zurückzuführen, daß sich die Kohlenstoffatome aufgrund ihrer besonderen Bindungseigenschaften auch untereinander zu mehr oder weniger langen Ketten oder auch Ringen aneinanderreihen können. Kohlenstoff ist im allgemeinen vierwertig; nicht abgesättigte Bindungen in Kohlenstoffketten und -ringen lagern besonders leicht Wasserstoff an, oder sie schließen sich als weniger stabile Doppel- oder gar Dreifachbindungen

zusammen. Von den übrigen Elementen zeigen lediglich Silicium und Bor ein ähnliches Verhalten, deren Wasserstoffverbindungen aber sehr viel weniger stabil und zahlreich sind.

Der Anteil des Kohlenstoffs an der äußeren Erdkruste wird auf nur 0,12% geschätzt. Als Rohstoffe für die organische Chemie stehen dem Chemiker einmal die von der Natur gebildeten Kohle-, Erdöl- und Erdgaslagerstätten und zum anderen die Biomasse lebender Pflanzen und Tiere zur Verfügung. Diese Ressourcen sind sehr groß, aber begrenzt. Schon deutet sich bei Erdöl eine Sättigung des möglichen Aufkommens an. Auf lange Sicht wird es daher notwendig sein, die Vorräte effektiv zu nutzen und den zur Zeit noch überwiegenden Verbrauch als Energieträger durch Erschließung neuer Energiequellen abzubauen. Vielleicht wird man in fernerer Zukunft sogar den in Carbonaten mineralisch gespeicherten Kohlenstoff mit Hilfe der Kernenergie als Rohstoff der organischen Chemie nutzbar machen.

In den einzelnen Abschnitten dieses Kapitels wollen wir die Grundprozesse der organisch-chemischen Technik, begonnen bei der Aufbereitung der Rohstoffe bis zur Herstellung und Umwandlung einfacher organischer Verbindungen anhand von Experimenten studieren. Allerdings müssen wir uns dabei meist mit stark vereinfachten Versionen begnügen, denn gerade die technisch grundlegenden Prozesse der Verarbeitung von Erdöl, Erdgas und Kohle, wie sie in den neuerbauten Kombinaten und Betrieben von Schwedt, Leuna, Schkopau, Wolfen und anderen in der DDR praktiziert werden, laufen bei hohen Drükken und Temperaturen ab. Dagegen können wir Prozesse wie die Braunkohlen- oder die Holzverschwelung, die insgesamt technisch weniger bedeutungsvoll sind, leichter durchführen und daran wichtige Teilschritte der organisch-chemischen Technik überschaubar behandeln.

### 6.1.1. Ein Blick in die Vergangenheit

Rund 5 Mrd. Jahre ist unsere Erde alt. Zuerst war sie wahrscheinlich ein glühend heißer Gasball. Später kondensierten sich Metalle, Steine und schließlich auch das Wasser. Nur einige Gase umgaben den Planeten und bildeten die Uratmosphäre. Mehrere Milliarden Jahre lang aber war der Planet tot. Erst vor etwa 2 Mrd. Jahren entwickelten sich aus der toten Materie in den Urozeanen die ersten primitiven Lebewesen.

Die Uratmosphäre enthielt keinen reinen Sauerstoff, dafür jedoch große Mengen Kohlendioxid. Pflanzen nahmen dieses Kohlendioxid auf und bauten daraus – genauso wie die heutigen Pflanzen – zusammen mit dem Wasser des Bodens komplizierte Kohlenstoffverbindungen auf. Dabei wurde Sauerstoff freigesetzt, den die Pflanzen an die Atmosphäre abgaben. So hat sich nach und nach die heutige Atmosphäre gebildet, die viel Sauerstoff und nur noch wenig Kohlendioxid enthält. Der Hauptteil der Kohlenstoffverbindungen, die in den Pflanzen früherer Epochen aufgespeichert wurden, ist unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien umgewandelt worden. Aus den Resten abgestorbener Pflanzenteile bildete sich Torf und schließlich Kohle. Begünstigt wurde dieser Vorgang durch den hohen Druck von mineralischen Sedimenten, die sich nach und nach auf den Pflanzenresten ablagerten. Erdbewegungen im Zusammenhang mit der Gebirgsbildung unterstützten die Verkohlung, da sich Druck und Temperatur erhöhten. Besonders im Carbon, einer Erdepoche, die etwa 400 Mill. Jahre zurückliegt und 55 Mill. Jahre dauerte, entwickelte sich eine üppige Pflanzenvegetation in vielen Gebieten der Erde. Die Pflanzenarten unterschieden sich freilich von den heutigen. Siegelbäume, gewaltige Farne, Bärlappgewächse und andere beherrschten das Bild des Steinkohlenwaldes. Reste dieser Organismen in den heutigen Steinkohlen geben uns ein recht genaues Bild der damaligen Pflanzen- und auch Tierwelt. Erdöl und Erdgas entstanden am Boden mächtiger Seen und Meeresbecken, in denen Algen und andere Wasserpflanzen sowie Tiere in sehr großen Mengen gediehen. Die abgestorbenen Lebewesen sanken zu Boden und bildeten bei Luftabschluß und unter Mitwirkung von Bakterien einen Faulschlamm. Bei dieser Fäulnis wurde giftiger Schwefelwasserstoff freigesetzt, der weitere Organismen absterben ließ. Aus den organischen Stoffen bildeten sich

zuerst Fettsäuren und später Erdöl oder auch Erdgas. Das Erdzeitalter des Perms zeichnete sich durch günstige Voraussetzungen für solche Vorgänge aus. Aus dieser Zeit stammen viele der größten Erdöllager.

Leider haben sich auf dem Gebiet der DDR keine größeren Steinkohlen- und Erdöllager gebildet. Nur in Zwickau und in Freital bei Dresden wurden kleinere Steinkohlenlager zeitweilig abgebaut; gegenwärtig importieren wir jedoch die gesamte als Energieträger und Rohstoff benötigte Steinkohle, vorwiegend aus den sozialistischen Bruderländern UdSSR, VR Polen und ČSSR.

Kleinere Lagerstätten von Erdgas sowie Erdöl wurden erst in den letzten Jahrzehnten durch systematische Bohrungen in Thüringen, Brandenburg und Mecklenburg entdeckt. Die VVB Erdöl und Erdgas Stendal erhielt die Aufgabe, diese zwar nicht allzu reichen, aber doch durchaus lohnenden Vorräte zu erschließen. Den größten Teil des Erdöls für unsere chemische Industrie beziehen wir aus der Sowjetunion über die mehr als 2000 km lange Freundschaftsleitung, die nach Schwedt und Leuna führt. Weiteres Erdöl wird mit Tankern aus den arabischen Ländern importiert. Erdgas erhalten wir gleichfalls in wachsendem Maße aus der UdSSR, insbesondere über die neuerrichtete Rohrtrasse Drushba, über die auch die sozialistischen Nachbarländer beliefert werden.

Vor 40 bis 60 Mill. Jahren herrschte in unseren Breiten warmes, subtropisches Klima. Wärme und hohe Feuchtigkeit ließen in dieser Epoche, die Tertiär genannt wird, üppige Sumpfwälder entstehen. Unter den Nadelbäumen waren Mammutbaum und Sumpfzypresse sowie verschiedene Kiefernarten häufig anzutreffen. Palmen, Zimt- und Kampferbäume, Magnolien, Kastanien und Eichen vervollständigten den Mischwald des Tertiärs. Gleichzeitig entwickelte sich eine reiche Tierwelt, wobei sich vor allem die Säugetiere überragend ausbreiteten. Aber auch Insekten, Vögel, Krokodile und Schlangen fanden im Sumpfboden des Tertiärwaldes günstige Lebensbedingungen. Aus den abgestorbenen Resten all dieser Pflanzen und Tiere aber hat sich unsere Braunkohle gebildet, die wir heute in vielen Gebieten der DDR abbauen und als unseren wichtigsten Energieträger sowie als Rohstoff der chemischen Industrie verwerten.

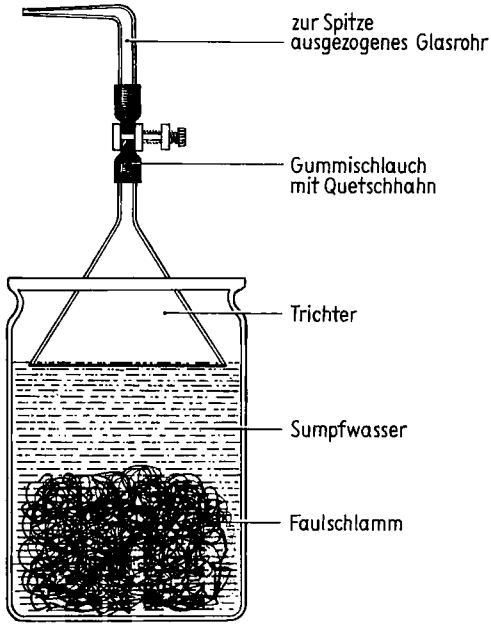
Vom Benzin bis zum Stadtgas, vom Lösungsmittel bis zum Parfüm sind fast alle Erzeugnisse der organischen Chemie Kinder dieser Rohstoffe. Im Laufe von vielen Jahrmillionen hat die Natur unter Nutzung der Sonnenenergie ein gewaltiges Reservoir von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen zusammengetragen. Wenn wir heute noch einen sehr beträchtlichen Teil davon verbrennen müssen, um Energie zu gewinnen, so ist das eigentlich ein unverantwortlicher Raubbau. Hoffen wir, daß uns die Atomkernenergie in weiterer Zukunft in die Lage versetzt, Kohle und Erdöl ausschließlich als Ausgangsprodukte der chemischen Technik einzusetzen.

### 6.1.2. Wir gewinnen Biogas

Auch heute noch faulen Pflanzenteile in Sümpfen, finden wir Faulschlamm im stillen Wasser von Teichen oder am Rande langsam fließender Bäche. Die chemischen Prozesse, die sich hier aufgrund der Tätigkeit von Bakterien unter weitgehendem Ausschluß von Luft abspielen, ähneln den Vorgängen im ersten Stadium der Bildung von Kohle und Erdöl. Wir wollen das experimentell nachprüfen.

Aus einem Tümpel besorgen wir uns einen Klumpen Faulschlamm. Statt dessen können wir auch fauligen Sumpfboden verwenden. Zusammen mit dem Boden holen wir Teich- oder Sumpfwasser. Wir geben den Schlamm oder Sumpfboden in ein großes Glas bis zu einem Drittel und füllen das Glas mit dem Wasser bis zum Rande auf. Zu Hause bauen wir mit einem Glastrichter, an den wir mit Schlauch eine Glasspitze anschließen, die Anordnung gemäß Abb. 6.1. auf. Die Trichteröffnung wird mit einem Quetschhahn verschlossen und die ganze Apparatur einige Tage an einen recht warmen Ort gestellt.

Geeignet ist beispielsweise eine dunkle Ecke in einer Laube oder in einem Schuppen während der Sommerzeit. Bewohnte Räume meiden wir wegen des Verwesungsgeruches, der großenteils auf den sehr giftigen Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist!




6.1. Gewinnung von Biogas

Allmählich bilden sich Gasblasen, die den Trichter füllen. Nun wird die Apparatur ins Freie transportiert, wo wir den Hahn langsam öffnen und das entweichende Gas entzünden. Der brennbare Bestandteil ist vorwiegend Methan.

In weiteren Versuchen setzen wir statt Faulschlamm frischen Mist, Gras, Stroh, Kartoffelkraut, Laub oder eine Mischung solcher und ähnlicher organischer Abfälle ein. Um die Masse mit den benötigten Bakterien zu »impfen«, füllen wir das Glas mit Wasser auf, dem wir etwas von der faulenden Brühe zusetzen, die sich am Fuße von Misthaufen bildet. Bei Temperaturen von 4 bis 30 °C und Lagerung unter weitgehendem Lichtausschluß beobachten wir wiederum die reichliche Bildung von brennbarem Gas.

Genauere Untersuchungen haben ergeben, daß je nach Material zwischen 200 und 650 l Biogas pro 1 kg Trockensubstanz erzeugt werden können. Bei einer mittleren Zusammensetzung von 55 bis 65% Methan $CH_4$, 35 bis 45% Kohlendioxid $CO_2$ sowie von kleinen Mengen Stickstoff $N_2$, Wasserstoff $H_2$ (bis zu 1%) und Schwefelwasserstoff $H_2S$ (bis zu 1%) beträgt der Heizwert des Biogases etwa 5150 kcal oder mehr als 20 000 kJ je $m^3$ unter Normalbedingungen. Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff und von Kohlendioxid prüfen wir mittels »Bleipapier« (vgl. Abschn. 4.2.1.) bzw. durch Einleiten in Kalk- oder Barytwasser.

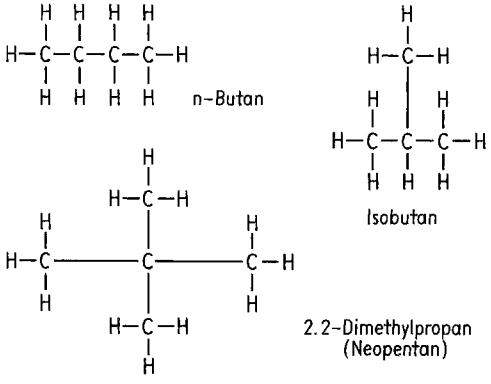
Die Herstellung und Nutzung von Biogas ermöglicht ein Aufkommen an Sekundärenergie bei gleichzeitiger Beseitigung umweltbelastender Abfallprodukte. Für die Durchführung des Prozesses in größerem Maßstab wurden spezielle Generatoren entwickelt, die einen fortlaufenden und weitgehend automatisierten Betrieb gestatten. Auf diese Weise werden auch in der DDR in wachsendem Maße die bei Großbetrieben der sozialistischen Landwirtschaft reichlich anfallenden Abfälle genutzt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bestimmte Algen die Sonnenenergie über die Photosynthese unter Luftabschluß so durchzuführen vermögen, daß sie den benötigten Sauerstoff dem Wasser entziehen, wobei Wasserstoff freigesetzt wird. Darauf gründen sich Forschungen, mit dem Ziel, den transport- und speicherfähigen Energieträger Wasserstoff in großem Maßstab biochemisch mittels Algenkulturen zu erzeugen. Besonders für die Energieerzeugung in sonnenreichen Entwicklungsländern werden solche Wege zur Nutzung der Sonnenenergie möglicherweise künftig größere Bedeutung erlangen.

Doch kehren wir zurück zum Methan, dem Hauptprodukt unserer Versuche. Dieser einfachste Kohlenwasserstoff mit der Formel $CH_4$ und einem tetraedrischen Aufbau der Moleküle (vgl. Abb. 2.4.) bildet auch den wichtigsten Bestandteil des Erdgases. Methan fällt darüber hinaus in großen Mengen bei der Verarbeitung von Erdöl und bei der Verkokung von Kohle an. Weiterhin läßt es sich durch Druckvergasung von Kohle mittels Wasserdampf und Sauerstoff gewinnen. Neben dem Einsatz als Energieträger (Bestandteil des Stadtgases) stellt Methan eines der wichtigsten Ausgangsprodukte für die Synthese organischer Stoffe dar. Mittels ausgereifter großtechnischer Verfahren läßt es sich in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, in Benzin, Methanol, Cyanwasserstoff HCN oder in das Lösungsmittel »Tetra« $CCl_4$ umwan-

deln. Aus diesen und anderen Zwischenprodukten werden in weiteren katalytischen Reaktionen die Ausgangsmaterialien wichtiger Plaste und anderer organisch-chemischer Erzeugnisse aufgebaut. Mit der Fertigstellung der Erdgasleitung Drushba, die uns eine stabile Versorgung sichert, gewinnt die Methanchemie für die DDR weiter an Bedeutung.

Methan ist der erste Vertreter der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe oder Alkane, die durch die allgemeine Summenformel $C_nH_{2n+2}$ wiedergegeben werden können. Die nächsten Vertreter Ethan $C_2H_6$, Propan $C_3H_8$, und Butan $C_4H_{10}$ sind bei Normalbedingungen gleichfalls gasförmig. Vom Pentan mit fünf Kohlenstoffatomen bis zum Hexadecan mit n = 16 sind die Alkane Flüssigkeiten, während die noch längerkettigen Glieder der Reihe fest sind. Wir erinnern auch daran, daß ab Butan neben geradlinigen auch in wachsender Anzahl verzweigte Moleküle auftreten können, womit sich zahlreiche Möglichkeiten isomerer Moleküle ergeben.




Normalerweise überwiegen allerdings sowohl bei den natürlichen Ausgangsstoffen des Erdöls und der Teere als auch bei den synthetischen Produkten die geradlinigen Moleküle. Alkangemische mit n ungefähr 8 (Octan) werden als Benzin, solche mit höherem n als Diesel- und Schmieröl in größtem Umfang im Verkehrswesen eingesetzt. Halbweiche bzw. feste Gemische mit noch höherem n dienen als Schmierfett sowie als Paraffin zur Kerzenherstellung und zur Fabrikation von Waschmitteln (vgl. Abschn. 8.3.6.). Im Erdöl sind die höheren Glieder in überwiegenden Anteilen vertreten. Bei der Verarbeitung wird der Rohstoff unter gleichzeitiger Befreiung von schwefelhaltigen Verunreinigungen zunächst durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Anteile zerlegt. Die Fraktionen mit höherem n werden sodann durch »Cracken« mittels Wasserstoff und Katalysatoren zu niedermolekularen Brennstoffen sowie zu Zwischenprodukten der Synthesechemie verarbeitet. Neuerdings lassen sich mittels höherer Drücke auch die sehr langkettigen Fraktionen aufschließen, die früher nur als Bitumen im Straßenbau eingesetzt werden konnten. Auf diese Weise kann das wertvolle Öl, beispielsweise im Kombinat Schwedt, viel besser ausgenutzt werden, während im Straßenbau nichtorganische Beläge auf Betonbasis den Ausfall ausgleichen müssen.

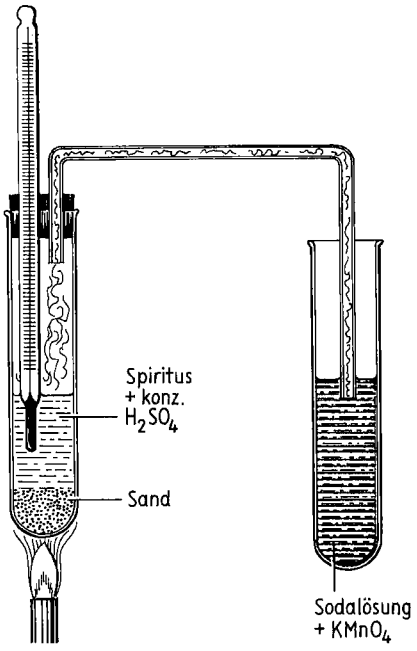
### 6.1.3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Kennzeichnend für die Kohlenwasserstoffe der Alkanreihe ist, daß alle freien Kohlenstoffverbindungen mit Wasserstoffatomen besetzt sind. Man spricht deshalb auch von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz dazu enthalten ungesättigte Kohlenwasserstoffe weniger Wasserstoff. Die noch freien Bindungen der Kohlenstoffatome schließen sich dann untereinander zu Doppel- oder Dreifachbindungen zusammen. Das wird in den Strukturformeln durch zwei oder drei Striche zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen angedeutet. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden natürlich gleichfalls homologe Reihen, wenn man sie nach wachsender Zahl von Kohlenstoffatomen ordnet. Die einfachsten und zugleich technisch wichtigsten ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten je eine Doppelbindung bzw. eine Dreifachbindung im Molekül. Sie werden als Alkene (Summenformel $C_nH_{2n}$) und als Alkine (Summenformel $C_nH_{2n-2}$) bezeichnet.

Die ersten Vertreter der beiden Reihen sind das Ethen und das Ethin. Ihre Formeln lauten:

| $H_2C = CH_2$ | $HC \equiv CH$ |
|---|---|
| Ethen | Ethin |

Ethen und Ethin sind die wichtigsten Zwischenprodukte der technischen organischen Chemie. Beide Gase werden international




6.2. Herstellung von Ethen

heute hauptsächlich durch katalytische Wasserstoffabspaltung aus Erdölkohlenwasserstoffen sowie aus Erdgas in größtem Maßstab hergestellt. Für Ethin spielt daneben, vor allem unter den spezifischen Bedingungen der DDR, nach wie vor die Herstellung aus Calciumcarbid und Wasser eine wichtige Rolle.

Hier geht es uns zunächst darum, das Verhalten ungesättigter Verbindungen zu studieren.

*Herstellung und Eigenschaften von Ethen.* Ethen läßt sich im Labor durch Abspaltung von Wasser aus Ethanol mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure herstellen:

$CH_3—CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$

Aus zwei Reagenzgläsern, einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der sehr gut passen muß, und einem gebogenen Glasrohr sowie einem Thermometer (bis 250 °C) setzen wir die in Abb. 6.2. dargestellte einfache Versuchsanordnung zusammen.

Nun geben wir in das eine Reagenzglas zuerst 2 ml Brennspiritus und fügen 5 ml konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig in kleinen Portionen hinzu (Schutzbrille tragen!). Die Mischung erhitzt sich dabei sehr stark, und wir spüren bereits einen aromatischen Geruch, der vorwiegend von etwas Ethen herrührt. Eventuell geben wir noch 1 bis 2 g reinen Sand (Seesand) in das Glas, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Wir können aber auch darauf verzichten.

In das zweite Reagenzglas füllen wir 5 bis 10 ml 10%ige Sodalösung und einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung. Die gesamte Lösung soll kräftig violett, aber nicht zu dunkel gefärbt sein. Sie trägt den Namen »Baeyers Reagens«.

Nun setzen wir die Anordnung zusammen und erhitzen mit dem Bunsenbrenner, bis das Thermometer, das in die Mischung eintauchen soll, 150 bis 170 °C anzeigt.

Dem Glasrohr entströmt nun das gasförmige, süßlich-aromatisch duftende Ethen. Wir leiten es in Baeyers Reagens ein und beobachten nach kurzer Zeit eine Entfärbung der Lösung, wobei braunes Manganoxidhydrat ausflockt. Das entstehende Ethen läßt sich am Glasrohr entzünden. Es brennt mit leuchtender, schwach rußender Flamme.

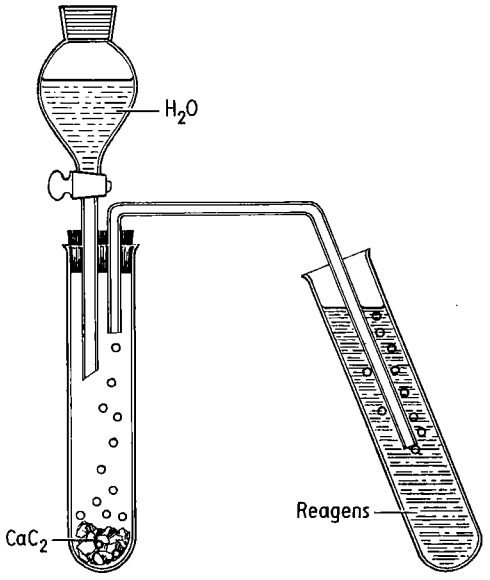
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind im Gegensatz zu den gesättigten sehr reaktionsfreudig. Im vorliegenden Versuch wurde Ethen durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganats oxydiert, während das Kaliumpermanganat selbst dabei reduziert wurde.

Die gleiche Reaktion mit Baeyers Reagens geben auch die meisten anderen ungesättigten Verbindungen. Die Reaktionsfreudigkeit dieser Stoffe ist dadurch zu erklären, daß die Doppel- oder Dreifachbindungen zu Einfachbindungen aufgespalten werden. Dabei lagern sich an die freien Bindungen Atome oder Atomgruppen an, z. B. Sauerstoff oder Brom.

Die technische Bedeutung von Ethen und Ethin beruht ebenfalls darauf, daß diese Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Alkanen leicht verschiedenartige chemische Reaktionen eingehen. Infolgedessen lassen sich zahlreiche organische Verbindungen aus Ethen und Ethin aufbauen.

*Untersuchung von Ethin.* Wir weisen den ungesättigten Charakter des Ethins mit Baeyers Reagens nach.

Dazu geben wir das Reagens in ein Reagenzglas, in das wir Ethin einleiten. Wir entwickeln das Gas, indem wir einige Stückchen Calciumcarbid in ein Reagenzglas geben. Das




6.3. Entwicklung von Ethin

Rohr wird mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Ein gebogenes Glasrohr führt in das Glas mit dem Reagens. In die andere Bohrung wird ein Trichterrohr gesteckt, das mit einem Glas- oder Quetschhahn verschlossen werden kann. Den Trichter füllen wir mit Wasser. Nach vorsichtigem Öffnen des Hahnes lassen wir ganz langsam Wasser auf das Carbid auftropfen. Wegen der Explosivität des Ethins führen wir den Versuch am Fenster oder unter dem Abzug durch und achten darauf, daß in der Nähe keine Flamme brennt.

Ethin, früher Acetylen genannt, ist in reinem Zustand ein Gas mit leicht betäubendem Geruch. Ethin aus technischem Carbid ist immer mit unangenehm riechendem, giftigem Phosphor- und Arsenwasserstoff verunreinigt. Ethin-Luft-Gemische explodieren, wenn sie 3 bis 70% Ethin enthalten. Ethin löst sich sehr leicht in Aceton und kann in dieser Form in Stahlflaschen aufbewahrt und verschickt werden.

Ethin läßt sich in sehr viele Verbindungen umwandeln, die z. T. eine erhebliche Bedeutung für die Produktion von Kunststoffen, künstlichem Kautschuk, Arznei- und Lösungsmitteln erlangt haben. So entsteht durch Anlagerung von Chlor an Ethin das Vinylchlorid, der Ausgangsstoff für die Erzeugung von PVC-Plasten. Viele andere Erzeugnisse erhält man über den Acetaldehyd, den wir noch kennenlernen werden.

## 6.2. Kohle – Koks – Teer – Gas

Braun- und Steinkohle sind in rohem Zustand, in dem sie in der Natur gefunden werden, für die chemische Industrie nicht unmittelbar verwertbar. Sie müssen zunächst veredelt werden, wobei aus Kohle möglichst reiner Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff entsteht.

Einer der größten Kohlenverbraucher ist die Hüttenindustrie. Hier dient die Kohle in den Hochöfen als Heizmaterial und als Reduktionsmittel, um die oxidischen Erze zu zerlegen. Rohe Stein- oder gar Braunkohle wären hierfür völlig ungeeignet, denn die Öfen würden verteeren. Deshalb konnte man früher zur Eisengewinnung nur die besonders reine Holzkohle verwenden. Erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts lernte man, Steinkohle zu »verkoken« und den Koks zur Gewinnung von Eisen einzusetzen. Braunkohlenkoks wird erstmalig in der Deutschen Demokratischen Republik mit Erfolg für die Eisenverhüttung herangezogen.

Zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und anderen organisch-chemischen Verbindungen benötigt die chemische Industrie entweder ebenfalls Koks, oder sie geht vom Teer aus, der bei der Gewinnung des Kokses als Nebenprodukt anfällt.

Schließlich sind auch Gase, die aus Kohle gewonnen werden, wichtige Zwischenprodukte der organischen Chemie und – wie uns das Stadtgas beweist – hochwertige Brennstoffe.

Die DDR verfügt über sehr reiche Braunkohlenvorräte, während Steinkohle zum größten Teil importiert werden muß. Infolgedessen konzentriert sich unsere Kohleveredlungsindustrie vorwiegend auf die Verarbeitung von Braunkohle. Frisch abgebaute Braunkohle – sogenannte Rohkohle – enthält 45 bis 55% Wasser.

Die Verarbeitung der Rohkohle geht fast ausschließlich von Briketts aus, die in großen

Brikettierungsanlagen, beispielsweise im Kombinat Schwarze Pumpe, aus gemahlener und getrockneter Kohle gepreßt werden. Briketts enthalten nur noch 10 bis 18% Wasser.

Durch »trockene Destillation«, d. h. durch Erhitzen unter Luftabschluß und Auffangen der entweichenden Gase und Dämpfe, werden Briketts in Koks, Teer und Gas zerlegt.

Zwei Verfahren der Verkokung von Braunkohle werden durchgeführt. Beim älteren Verfahren, der sogenannten Verschwelung, erhitzt man die Braunkohle nur auf 500 bis 600 °C, wobei wertvolle Kohlenwasserstoffe entweichen. Der Schwelkoks ist jedoch ziemlich locker und für die Metallurgie nicht geeignet. Er wird als Brennstoff genutzt und durch »Vergasung« zu Kohlenwasserstoffen verarbeitet. Im Gegensatz dazu liefert das von den Chemikern Bilkenroth und Rammler entwickelte Verfahren der Hochtemperaturverkokung zwar komplizierter zusammengesetzte Teerstoffe, jedoch einen Koks, der in besonders entwickelten Niederschachtöfen zur Eisengewinnung herangezogen werden kann.

Der Braunkohlen-Hochtemperaturkoks (BHT-Koks) ist das wichtigste Erzeugnis der Großkokerei Lauchhammer. Außer für die Hüttenindustrie dient er auch anderen Industriezweigen in zunehmendem Maße als wertvolles Ausgangsprodukt und als Brennmaterial.

Die Verkokung von Steinkohle und die Hochtemperaturverkokung von Braunkohle erfordern Temperaturen von 1000 °C und mehr. Wir können sie daher nicht selbst durchführen. Die Verschwelung von Braunkohle dagegen können wir nachahmen. Das gilt auch für die Trockendestillation von Holz, die in Weiterentwicklung der früheren Köhlerei zur Gewinnung von Holzkohle und Holzteer noch in geringem Umfang vorgenommen wird. Da sich die trockene Destillation von Holz leicht durchführen läßt und wir an diesem Vorgang bereits alle wichtigen Einzelheiten der übrigen Verfahren studieren können, wollen wir damit beginnen.

### 6.2.1. Wir bauen uns eine Verschwelungsanlage

In bescheidenem Umfang läßt sich die trokkene Destillation von Holz sowie die Verschwelung von Braunkohle bereits im Reagenzglas durchführen. Wer also nur über einfache Hilfsmittel verfügt, kann viele der im folgenden besprochenen Erscheinungen mit der Destillieranordnung von Abb. 6.4. studieren.

Etwas größere Destillatmengen, die sich weiterverarbeiten lassen, erhalten wir jedoch nur, wenn wir eine Destillierblase von wenigstens 1 l Inhalt verwenden.

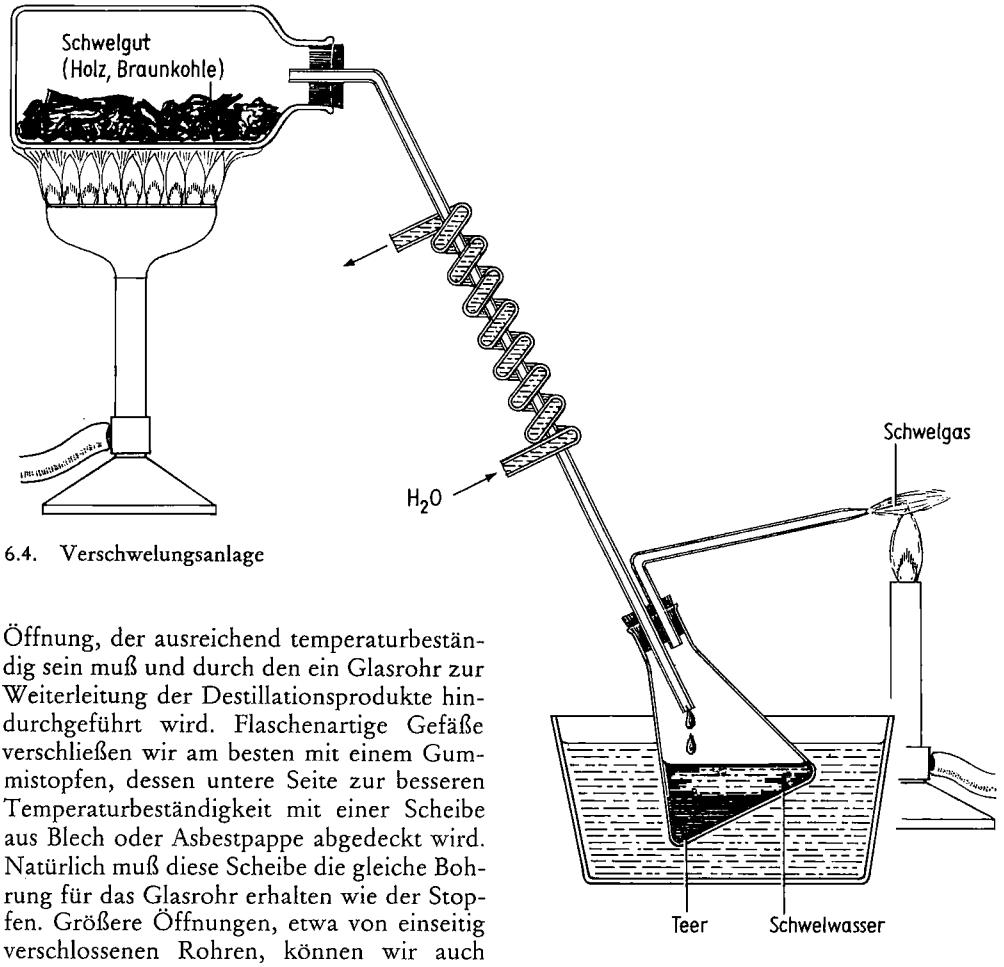
Unser erstes Problem ist also die Beschaffung und Zurichtung eines hierfür geeigneten Gefäßes. Am besten eignet sich eine Retorte aus Eisen, die in vielen Schulsammlungen vorhanden sein wird.

Verwendbar ist aber auch jedes geschlossene Eisengefäß, wenn es nicht verlötet ist und wenn die Öffnung durch einen nicht zu großen Stopfen verschlossen werden kann, also verschweißte Flaschen aus Eisenblech (kleine Gasflaschen), nicht zu weite Rohre mit angeschweißtem Boden, Eisenblechbüchsen, sogar alte emaillierte Kaffeekannen, deren Deckel wir mit einer durch einen Stopfen verschließbaren Öffnung versehen und festschweißen lassen.

Mit einiger Mühe werden wir sicher auf einem Schrottplatz oder in einer mechanischen Werkstatt etwas Geeignetes finden. Vielleicht hilft uns auch der Betrieb, in dem wir unseren polytechnischen Unterricht durchführen.

Sobald wir etwas Passendes gefunden haben, reinigen wir das Gefäß erst einmal gründlich mit Flaschenbürste, heißem Wasser und Scheuersand, denn Reste von Benzin oder anderen brennbaren Flüssigkeiten könnten unliebsame Überraschungen bereiten. Nun wird sicherheitshalber erst noch die Wärmebeständigkeit geprüft, indem wir es auf der möglichst großen Flamme eines Gaskochers, mit dem Gebläse oder in der Kohlenglut eines Herdes bis zur Rotglut erhitzen. Wenn sich danach keine Löcher zeigen und keine Nahtstellen aufplatzen, ist unser Gefäß als Destillierblase verwendbar.

Nun benötigen wir einen Verschluß für die




6.4. Verschwelungsanlage

Öffnung, der ausreichend temperaturbeständig sein muß und durch den ein Glasrohr zur Weiterleitung der Destillationsprodukte hindurchgeführt wird. Flaschenartige Gefäße verschließen wir am besten mit einem Gummistopfen, dessen untere Seite zur besseren Temperaturbeständigkeit mit einer Scheibe aus Blech oder Asbestpappe abgedeckt wird. Natürlich muß diese Scheibe die gleiche Bohrung für das Glasrohr erhalten wie der Stopfen. Größere Öffnungen, etwa von einseitig verschlossenen Rohren, können wir auch durch einen gut gearbeiteten, am Rande konischen Holzstopfen abdichten, den wir uns selbst anfertigen können. Nach unten wird wiederum mit einer Blech- oder Asbestscheibe abgedeckt. Das Glasrohr können wir mit etwas Gummischlauch einpassen, und am Rande zwischen Holzwand und Metallrohr legen wir rings um die Holzscheibe einen Streifen aus dünnem Aluminiumblech (Kappen von Spezialbierflaschen). Den Holzverschluß können wir allerdings nur wenige Male verwenden, und wir müssen ihn vor jedem Versuch durch vorsichtiges Schlagen mit dem Hammer recht fest einpassen. Einige Leser werden vielleicht auch noch andere Möglichkeiten ersinnen. Es empfiehlt sich jedoch auf alle Fälle, mit der fertigen Apparatur einen »Leerversuch« ohne Füllung mit Kohle oder Holz durchzuführen, damit ein Entweichen der Dämpfe beim Versuch erspart bleibt.

Schließlich eignet sich als Destillierblase, wenn auch in beschränktem Maße, ein Glaskolben aus schwerschmelzbarem Glas, der allerdings höchstens auf 450 °C erhitzt werden darf. Außerdem bleiben bei der trockenen Destillation Kohlenstoffverunreinigungen zurück, die kaum wieder vollständig beseitigt werden können.

Jetzt brauchen wir noch eine genügend starke Heizung, um unsere Destillierblase auf eine ausreichende Temperatur zu erhitzen. Eine vollständige Verschwelung läßt sich nur bei etwa 500 °C, also bei dunkler Rotglut, erzielen. Für eine unvollständige Verschwelung genügen notfalls auch 350 bis 400 °C. Ein einfacher Bunsenbrenner entwickelt hierfür

nicht genügend Wärmeleistung, da sich die Wärme über das verhältnismäßig große Verschwelungsgefäß verteilt. Eisengefäße von etwa 1 l Inhalt können wir jedoch durch anhaltendes Erhitzen mit einem möglichst kräftigen Haushaltgasbrenner zumindest im unteren Teil auf die erforderliche Temperatur bringen. Ebensogut bewährt sich eine Gebläselampe, die wir bei voll geöffneter Gaszufuhr zunächst ganz ohne Luft und später bei mäßiger Luftzufuhr mit großer Flamme brennen lassen. Schließlich gelingt es uns auch, auf dem guten alten Kohlenküchenherd die Verschwelung durchzuführen, wenn wir das Destilliergefäß direkt mit den Flammen in Berührung bringen und genügend stark einheizen. Wenn Glaskolben als Verschwelungsgefäße benutzt werden, empfiehlt es sich, diese in einen großen Eisentopf zu stellen, dessen Boden mit etwa 1 cm Sand bedeckt ist. Ein Zerspringen wird dadurch fast sicher vermieden. Als Kühlvorrichtung benutzen wir am besten ein einfaches, nicht zu dünnes Glasrohr, das eng mit einer Schlange aus dünnem Bleirohr bewickelt wird. Durch dieses Bleirohr lassen wir Wasser strömen.

Selbst wenn wir einen Liebig- oder gar einen Kugelkühler besitzen, wollen wir ihn für die Verschwelung nicht benutzen, denn die bei trockenen Destillationen entstehenden Verunreinigungen sind nur sehr schwierig und mit großem Aufwand zu beseitigen. Als Vorlage verwenden wir einen — ebenfalls nicht gerade neuen — Weithals-Erlenmeyerkolben von etwa 250 ml Inhalt oder auch eine alte Flasche. Wir verschließen die Vorlage mit einem Gummistopfen, durch den das gekühlte Glasrohr von der Destillierblase und ein etwas dünneres, winklig gebogenes Glasrohr zur Ableitung der brennbaren Gase und Dämpfe geführt werden.

Die Vorlage stellen wir in eine Schüssel mit Wasser und lassen während des Versuches stets etwas kaltes Wasser darüber hinwegfließen. Nach Abschluß all dieser Vorbereitungen, die uns sicher einige Mühe gekostet haben, können wir die erste Verschwelung ansetzen.

Die gesamte Anordnung ist schematisch in Bild 6.4. dargestellt.

### 6.2.2. Trockene Destillation von Holz

Den besten Holzteer erhält man aus möglichst trockenem Buchenholz. Andere Laubhölzer liefern jedoch ähnliche Produkte, während Nadelhölzer wegen ihres hohen Harzgehaltes einen etwas anderen Teer ergeben. Den technischen Bedingungen der Destillation von Buchenholz kommen wir am nächsten, wenn wir das gut ausgetrocknete Holz alter Möbelstücke verwenden. Versuchen wir also, ein Stück von Urgroßmutters altem Schrank, den der Vater ohnehin schon längst zerhacken wollte, für unsere Zwecke zu erhalten. Wir zerkleinern das Holz durch Spalten, Zersägen usw. in kleine Würfel von etwa 1 cm Kantenlänge oder in höchstens fingergliedgroße Scheite und füllen damit unsere Retorte.

Nun wird die Anordnung zusammengebaut, und die Heizung sowie die Kühlung werden in Gang gesetzt. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit nehmen wir bei vorsichtigem Riechen am Gasaustrittsröhrchen den charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch von angesengtem Holz wahr. Wenig später sammeln sich in der Vorlage die ersten Tropfen des wäßrigen Destillats. Aus dem Glasröhrchen treten nun Gase (hauptsächlich Kohlendioxid und Methan) aus, die wir verbrennen, indem wir einen Brenner an der Öffnung des Röhrchens aufstellen. Später brennen die Schwelgase auch selbständig mit leuchtender Flamme. Da die Gase aufdringlich riechen und gesundheitsschädigende Stoffe (Kohlenmonoxid) enthalten, sorgen wir für kräftige Lüftung.

Die Destillation wird mindestens eine Stunde lang fortgesetzt. Zuletzt müssen wir sehr stark erhitzen, damit das Holz vollständig verkohlt. Gegen Ende des Versuches verläuft die Zersetzung sogar exoerg, und es geht vor allem Holzteer über, der in der Vorlage weiße Nebel bildet. Das Destillat teilt sich in eine bräunlichwäßrige Flüssigkeit und in den Teer. Wenn nichts mehr überdestilliert, brechen wir den Versuch ab. Das Schwelgefäß öffnen wir erst nach dem Erkalten, denn die hocherhitzte Holzkohle entzündet sich leicht von selbst, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt.

Aus 100 g Holz erhält man etwa 35 g

Holzkohle und 45 ml Destillat, während der Rest als Gas entweicht.

Die Holzkohle nutzen wir für den Campinggrill, oder wir pulverisieren sie und heben sie in einer Flasche auf. Wir können sie als Entfärbungskohle verwenden. Für diesen Zweck wird sie auch in der Technik – vor allem in der Zuckerindustrie – benötigt.

Vom übrigen Destillat trennen wir den Holzteer durch vorsichtiges Abgießen oder Abheben und Filtrieren. Die wäßrige Flüssigkeit reagiert mit Lackmuspapier stark sauer. Sie enthält etwa 10 bis 12% Essigsäure und wird daher als Holzessig bezeichnet. Außerdem sind darin 2 bis 4% Methanol sowie kleine Mengen Aceton und andere Stoffe enthalten. Der Holzteer ist sehr kompliziert zusammengesetzt. Er findet eine wichtige Anwendung zum Dichten (Kalfatern) von Booten sowie zur Imprägnierung von Holz (Eisenbahnschwellen, hölzernes Brückenpflaster usw.) gegen Fäulnis. Durch Destillation läßt sich Holzteer in flüssige »Kreosotöle« und in »Teerpech« zerlegen, die gleichfalls vielseitig verwendet werden. So lassen sich Wurstwaren durch Behandeln mit Kreosotdämpfen »räuchern« und damit vor Fäulnis schützen.

Birkenholzteer, der speziell in der Sowjetunion gewonnen wird, dient zum Imprägnieren des echten Juchtenleders und verleiht ihm den charakteristischen Geruch.

Zur weiteren Aufarbeitung füllen wir den Holzessig in einen Kolben, den wir mit einem Fraktionieraufsatz verschließen. In den Aufsatz stecken wir ein Thermometer, das die Temperatur der Dämpfe kontrolliert. Wir bringen noch eine einfache Kühlvorrichtung (Liebigkühler oder aufgewickeltes Bleirohr) zur Kondensation der Dämpfe an und erwärmen den Kolben vorsichtig auf dem Wasserbad. Als Vorlage wird zunächst ein kleines Reagenzgläschen angesetzt. Bei 80 bis 85 °C gehen allmählich wenige Tropfen einer hellen Flüssigkeit über. Sie bestehen vorwiegend aus dem giftigen Methanol, das bereits bei 64,7 °C siedet, sowie aus kleinen Mengen Aceton und anderen Stoffen. Wir heben diesen »Holzgeist« gut verschlossen auf, da wir ihn später noch benötigen. (Vorsicht, Gift!)

Wenn bei 85 °C nichts mehr übergeht, unterbrechen wir die Destillation, nehmen das Wasserbad fort und erhitzen mit Bunsenbrenner und Drahtnetz zum Sieden. Nach einiger Zeit destillieren Wasser und Essigsäure ab, während die im Holzessig gelösten Teerbestandteile (Phenole, Kreosot) zurückbleiben. Wenn ungefähr drei Viertel der Flüssigkeit überdestilliert sind, beenden wir den Vorgang und fügen zum Destillat unter Rühren so lange gelöschten Kalk $Ca(OH)_2$ hinzu, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Der Kalk verbindet sich mit der Essigsäure zu dem gut löslichen Calciumethanat, dem Calciumsalz der Essigsäure. Die Lösung wird filtriert und vorsichtig eingedampft, bis das Calciumethanat als graues Pulver zurückbleibt. Zuletzt darf nicht zu hoch erhitzt werden, da sich sonst das Calciumethanat – in der Technik als »Graukalk« bezeichnet – vorzeitig zersetzt. Wir bewahren den Graukalk auf und werden später daraus Essigsäure und Aceton herstellen. Wer den Holzessig nicht erst destillieren will, kann auch sofort neutralisieren und eindampfen. Der Graukalk ist dann freilich stark mit Phenolen (aromatischen Alkoholen) verunreinigt.

In der Technik trennt man die Essigsäure heute nicht mehr auf dem Umweg über den Graukalk ab, sondern man extrahiert sie unmittelbar mit organischen Lösungsmitteln, die sich mit Wasser nicht mischen. Beim Schütteln mit solchen Lösungsmitteln geht die Essigsäure aus der wäßrigen Lösung in das Lösungsmittel über.

### 6.2.3. Versuche mit Holzkohle

Mit der im vorigen Versuch erhaltenen Holzkohle wollen wir uns nun beschäftigen und in einigen Experimenten vor allem ihre gute Adsorptionswirkung kennenlernen. Wer diesen Versuch übersprungen hat, kann sich Holzkohle rasch herstellen, wenn er in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas Holzstückchen entgast und das entstandene Produkt danach in einem abgedeckten Tiegel etwa 10 Minuten glüht. Dabei werden Wasserdampf und Gase ausgetrieben; die Holzkohle wird zur Aktivkohle. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die Fähigkeit zur Adsorption, d. h. zur Anlagerung von Stoffen an der Phasengrenzfläche (Oberfläche). Infolge ihrer starken Porosität kann 1 g Aktivkohle

eine Oberfläche bis zu 1000 m² haben. Das bedeutet, daß 5 g Aktivkohle die gleiche Oberfläche besitzen wie ein genormtes Fußballfeld. Aktivkohle kann Gase, Geruchsstoffe und Farbstoffe gut adsorbieren.

Wir übergießen in einem Becherglas 2 bis 3 Blätter und einige Stengelstücke von grünen Pflanzen mit 200 ml Wasser. Das Ganze lassen wir wenigstens 5 Tage stehen. Dabei bildet sich eine unangenehm riechende und graugrün gefärbte Flüssigkeit. 5 bis 10 ml davon übertragen wir in ein Reagenzglas, geben mehrere Spatelspitzen Aktivkohle dazu, verschließen fest und schütteln etwa 3 Minuten lang. Dann lassen wir absetzen, filtrieren die Lösung und vergleichen Farbe und Geruch mit der Ausgangssubstanz.

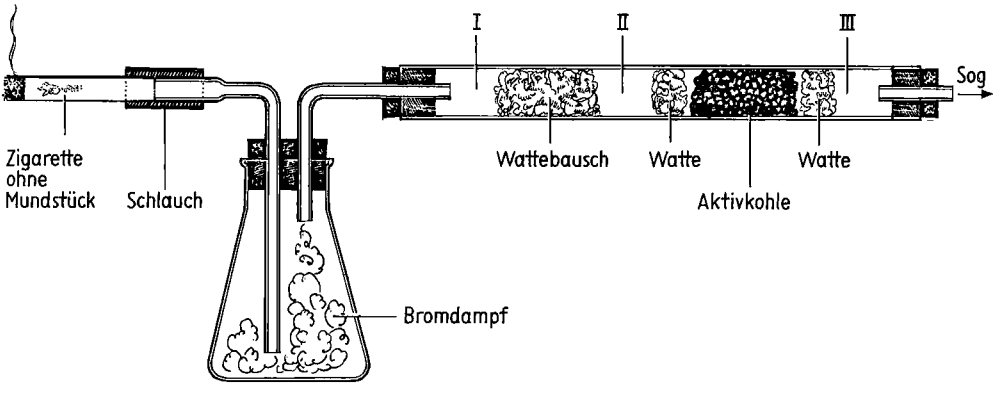
In einem weiteren Becherglas geben wir zu 50 ml Wasser solange Farbstofflösung (Heidelbeersaft, Rotkrautsaft, Kirschsaft, Lackmuslösung, Malachitgrünlösung), bis das Wasser sichtbar aber nicht zu kräftig gefärbt ist. Dann fügen wir einen Eislöffel voll Aktivkohle zu, erwärmen leicht und rühren dabei um. Nach 5 Minuten filtrieren wir und vergleichen die Farbe des Filtrats mit einer zurückgehaltenen Probe der Ausgangslösung.

In ein Reagenzglas geben wir 5 Tropfen Ether. Wir schütteln um, werfen danach einige Stückchen Aktivkohle in das Glas und verschließen sofort mit einem einfach durchbohrten Stopfen, in dem ein Glasrohr mit einem 5 cm langen Stück Laborschlauch steckt. Das Schlauchende tauchen wir sofort in ein Gefäß mit Wasser und schütteln das Reagenzglas vorsichtig. Wir achten auf das Sperrwasser!

Wir bereiten uns in drei halbvollen Reagenzgläsern stark verdünnte (probieren!) Lösungen von Natriumchlorid, Bariumchlorid und Kupfersulfat. Jeweils die Hälfte der Lösungen filtrieren wir in kleinen Trichtern durch Aktivkohle. Danach prüfen wir sowohl Ausgangslösung als auch Filtrat mit entsprechenden Reagenzien. (Natriumchlorid mit Silbernitratlösung, Bariumchlorid mit Natriumsulfatlösung oder verdünnter Schwefelsäure und Kupfersulfat mit einer Ammoniaklösung). Wir vergleichen!

Um die Wirksamkeit der Aktivkohle in Atemfiltern von Schutzmasken zu studieren, bauen wir die folgende Versuchsanordnung auf. Wir wollen später einen Luftstrom durch die Apparatur saugen und die Zigarette anzünden. Doch vorerst nehmen wir einen kleinen Erlenmeyerkolben oder ein Becherglas und geben vorsichtig eine Spatelspitze Kaliumbromid, eine Spatelspitze Kaliumpermanganat und 2 ml konzentrierte Schwefelsäure hinein. Kaliumbromid und Schwefelsäure reagieren unter Bildung von Bromwasserstoff, der von dem Oxydationsmittel Kaliumpermanganat zu Brom und Wasser oxydiert wird. Die dabei entstehenden braunen Dämpfe (Brom!) überführen wir sofort in den Erlenmeyerkolben unserer Apparatur, indem wir sie aus dem Reaktionsgefäß »ausfließen« lassen (nichts einatmen!). Wir verschließen sofort, saugen ganz wenig mit der Wasserstrahlpumpe und zünden die Zigarette an. Nun beobachten wir die in der Zeichnung mit I, II und III bezeichneten Zonen in dem langen Glasrohr.

6.5. Demonstrationsversuch zur Wirkung der Aktivkohle



Filter von Schutzmasken enthalten neben einem Schwebstoffilter aus Zellstoff, Baumwolle, Filz, Watte oder ähnlichem eine adsorbierende Schicht aus Aktivkohle, die meist mit verschiedenen Chemikalien imprägniert ist. Aus den Farben und dem Kennbuchstaben der Filter lassen sich die Anwendungsgebiete der Atemfilter für den Einsatz in Industriebetrieben entnehmen (z. B. grüner Filter mit K für Ammoniak; gelb-roter Filter mit L für Schwefelwasserstoff; brauner Filter mit A für organische Lösungsmittel). Die Zusammensetzung der Filter von Schutzmasken für militärische Zwecke unterliegt der Geheimhaltung. Wir unterscheiden dort zwischen Übungsfiltern und Einsatzfiltern. Sie sind ein vollwertiger Schutz gegen chemische Kampfstoffe und halten mit ihren Schwebstoffiltern sogar radioaktiven Staub zurück.

### 6.2.4. Verschwelung von Braunkohle

In einem weiteren Versuch beschicken wir unser Schwelgefäß mit erbsengroßen Stückchen eines zerkleinerten Braunkohlenbriketts. Zur Verschwelung erhitzen wir nach Möglichkeit noch stärker als bei der trockenen Destillation von Holz. Im übrigen verläuft der Versuch jedoch ganz analog. Nach kurzer Zeit bemerken wir wiederum einen charakteristischen Geruch, der an »schwelende« Briketts erinnert. Die entweichenden Gase werden, wie oben beschrieben, zuerst in der Flamme eines Brenners und später selbständig verbrannt. Sie enthalten außer Methan, Kohlendioxid und Ammoniak (Reaktion mit Glasstab, der in HCl getaucht wurde) das giftige Kohlenoxid in kleinen Mengen.

In der Vorlage sammeln sich eine bräunliche Flüssigkeit, das Schwelwasser, sowie braunschwarzer Teer und Rohparaffin, das sich an der Glaswand der Vorlage als gelbbräunliche Schicht niederschlägt. Aus 250 g Braunkohle erhalten wir etwa 15 bis 25 g Teer und Rohparaffin sowie etwa 40 ml Schwelwasser. Im Schwelgefäß, das wir wegen der Gefahr der Selbstentzündung wiederum erst nach dem völligen Erkalten öffnen, bleibt der »Grudekoks« zurück. Im Gegensatz zum Steinkohlenkoks und zum Braunkohlen-Hochtemperaturkoks ist er bröcklig und nicht für die Eisenverhüttung geeignet. Trotzdem ist Grudekoks ein hervorragendes Heizmaterial, das in speziellen Öfen für die Raumheizung sowie in großen Mengen in Kraftwerken verwendet wird. Außerdem wird Grudekoks in den Winkler-Generatoren für die Erzeugung von Synthese- und Heizgasen genutzt.

Das Destillat trennen wir durch Abgießen zunächst in das Schwelwasser und in das Teer-Paraffin-Gemisch, das wir mit einem alten Löffel aus der Vorlage herauskratzen.

Im Schwelwasser, das wir für spätere Versuche aufheben, sind vor allem Phenole (vgl. Abschn. 6.5.2.) gelöst. Auf dem Schwelwasser schwimmen Benzin- und Leichtöltröpfchen.

Der Teer und das Paraffin bestehen vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie aus Phenolen und Kreosot. Durch Zusatz der doppelten Menge Ethanol (Brennspiritus), gründliches Rühren und Abgießen der Alkohollösung lassen sich die Phenole, die sich im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen gut in Alkohol lösen, weitgehend abtrennen. Zurück bleibt ein weiches Kohlenwasserstoffgemisch. Es enthält außer etwas Alkohol flüssige und feste Kohlenwasserstoffe der Alkanreihe. Durch fraktionierte Destillation können daraus Benzin, Mittelöle, Weich- und Hartparaffin hergestellt werden. Wir wollen uns jedoch mit dem Gemisch begnügen, das wir später zu Fettsäuren (siehe Abschn. 8.3.6.) oxydieren werden.

Die Verschwelung und die Hochtemperaturverkokung von Braunkohle liefern, wie wir sahen, brennbare Gase, Teer und Schwel- oder Hochtemperaturkoks.

Der Anfall an Schwelgasen reicht trotz des gewaltigen Umfangs unserer Schwelanlagen bei weitem nicht aus, um den Bedarf der Industrie an Heizgasen zu decken. Deshalb gewinnt man in vielen kohleverarbeitenden Betrieben sogenanntes Luft- oder Generatorgas, indem Kohle unvollständig oxydiert wird:

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO;$$

$$Q = -129{,}7\ \text{kJ mol}^{-1} \triangleq -29{,}3\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Dieses Gas, das natürlich noch den unverbrauchten Luftstickstoff enthält, wird dann verbrannt:

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2;$$

$$Q = -283{,}4\ \text{kJ mol}^{-1} \triangleq -67{,}7\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Die unvollständige Verbrennung von Kohle zu Kohlenmonoxid kann in jedem Stubenofen unfreiwillig erfolgen, wenn der Ofen zu zeitig zugeschraubt wird. Da Kohlenmonoxid sehr giftig ist, sind schon viele Unglücksfälle durch dieses »Kohlengas« verursacht worden.

In der Technik wird Rohbraunkohle oder Schwelkoks in großen Generatoren vergast, kontinuierlich arbeitende Anlagen sind dafür eingesetzt. Im Gasgenerator wird an der Eintrittsstelle der Luft zunächst unter vollständiger Verbrennung Kohlendioxid gebildet. In der darüberliegenden, mehr als 1000 °C heißen Kohleschicht wird das Kohlendioxid wegen Sauerstoffmangels zum Kohlenmonoxid reduziert. Der gesamte Prozeß läuft selbständig ab, da auch die Teilverbrennung von Kohlenstoff nach der obigen Gleichung eine positive Wärmetönung besitzt. Diese Wärme reicht aus, um die Kohle auf der erforderlichen hohen Temperatur zu halten.

Die Bildung von Wassergas erfordert dagegen zusätzlichen Wärmeaufwand. Wassergas entsteht durch Einwirkung von Wasserdampf auf weißglühenden Kohlenstoff.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Auch Wassergas wird heute meist in kontinuierlichem Betrieb erzeugt, wobei durch Einblasen von reinem Sauerstoff ein Teil der Kohle verbrannt wird, so daß die gesamte Wärmetönung positiv ist. Bei der sogenannten Druckvergasung wird darüber hinaus durch Prozeßführung bei erhöhtem Druck eine besonders gute Energie- und Materialökonomie erreicht.

Wassergas ist ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie eventuell Kohlendioxid. Für gewöhnliche Heizzwecke ist Wassergas zu teuer. Wegen seiner hohen Wärmetönung verwendet man es zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen (zum Schweißen) und auch als wertvollen Zusatz zum Stadtgas. Für die organisch-chemische Technik ist Wassergas eines der wichtigsten Ausgangsprodukte. Als sogenanntes Synthesegas dient es zur Kohlenwasserstoff- und zur Methanolsynthese. Auch der Wasserstoff für die Ammoniaksynthese wird aus Wassergas gewonnen. Angesichts des teurer und knapper werdenden Erdöls gewinnen Kohlevergasung und Kohleverflüssigung, d. h. die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung der Kohle, weltweit an Bedeutung. Gegenwärtig wird mit großem Aufwand in vielen Ländern, auch in der DDR, an solchen Verfahren gearbeitet, wobei man je nach Rohstofflage von Braun- oder Steinkohle ausgeht.

### 6.2.4. Carbid – noch immer wichtig

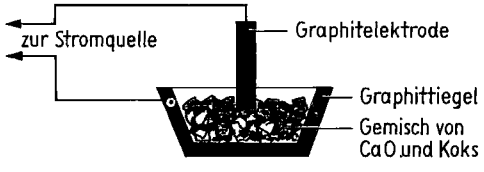
Wir alle kennen das Calciumcarbid. Wir wissen auch, daß sich aus Calciumcarbid und Wasser ein brennbares Gas bildet, das vielfach zum »autogenen Schweißen« Verwendung findet. Die früher üblichen Fahrrad-, Motorrad- oder gar Autolampen, die mit Calciumcarbid beschickt wurden, sind dagegen zu Museumsstücken geworden. Calciumcarbid besitzt die Formel $CaC_2$. Es bildet sich aus gebranntem Kalk und Koks bei Reaktionstemperaturen um 2000 °C:

$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Wer in Arbeitsgemeinschaften experimentiert und einen kleinen Lichtbogenofen sowie die erforderliche Stromquelle zur Verfügung hat, kann sich kleine Mengen von Calciumcarbid herstellen. Dazu geben wir in einen kleinen Graphittiegel oder in eine ausgehöhlte starke Kohleelektrode eine Mischung aus gleichen Teilen Calciumoxid (gebrannter Kalk) und stecknadelkopfgroßen Koksstückchen. Die überschüssige Kohle verbrennt mit dem Luftsauerstoff. Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 6.6.

Nun wird der Lichtbogen entzündet, indem wir die obere Elektrode mit der Mischung in Berührung bringen. Durch die Kohlestückchen leitet die Mischung den elektrischen Strom. Wir lassen den Bogen nun 20 bis 30 Minuten lang mit der größtmöglichen Stromstärke brennen. Die Augen sind mit einer sehr dunklen Brille (Schweißerbrille) vor dem grellen Licht zu schützen.

6.6. Darstellung von Calciumcarbid



Die erkaltete Mischung bildet eine Schmelze, in der sich kleine Carbidstückchen befinden, wenn der Versuch erfolgreich verlaufen ist. Wir prüfen das, indem wir die Schmelze in Wasser werfen und die eventuell entstehenden Gasblasen in einem umgekehrten, wassergefüllten Reagenzglas auffangen.

Wenn wir das Glas nun vorsichtig entnehmen, läuft das Wasser ab, und bei teilweise mit Gas gefüllten Gläsern entstehen Gemische mit Luft. In diesen Fällen erfolgt beim Entzünden fast immer eine heftige Explosion. Calciumcarbid reagiert mit Wasser:

$CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

Dabei bildet sich außer Calciumhydroxid (Carbidkalk) Ethin.

Der größte Carbidproduzent der DDR und zugleich der größte Ethinverbraucher ist das Kombinat Buna in Schkopau. Außer den Bunawerken produzieren die Stickstoffwerke Piesteritz und Hirschfelde große Mengen Calciumcarbid.

Im Jahre 1936 wurden im Gebiet der heutigen DDR 206 000 t Carbid erzeugt; 1946 war die Jahresproduktion auf 30 000 t zurückgegangen, doch schon 1951 war die Carbidproduktion auf 678 000 t gestiegen und erreichte 1955 mehr als 800 000 t. 1972 erzeugten die Bunawerke allein jährlich mehr als 1 Mill. t Carbid.

Diese Zahlen belegen die hervorragende Stellung des Carbids und der Carbidchemie. Inzwischen ist die Carbidchemie jedoch mehr und mehr durch die in Schwedt und in Leuna II aufgebaute Petrolchemie ergänzt worden, denn petrolchemische Verfahren sind energetisch günstiger. Der Hauptnachteil des Calciumcarbids ist der außerordentlich hohe Elektrizitätsverbrauch bei seiner Herstellung. Ein einziger moderner Carbidofen im Bunawerk »frißt« 35 bis 50 MW. Dabei sind ganze Batterien solcher Öfen in Betrieb. Etwa 10% der gesamten in der DDR gewonnenen Elektroenergie werden in den Carbidöfen verbraucht.

Mit dem Ansteigen der Erdölpreise auf dem Weltmarkt ist die Carbidchemie in ökonomischer Hinsicht wieder aufgewertet worden. Auf die Dauer ist eine Erweiterung der Carbidproduktion allerdings wegen des hohen Energieverbrauchs nicht möglich. Chemiker und Verfahrenstechniker suchen deshalb nach neuen Wegen, um Ethin ohne den energieaufwendigen Umweg über Carbid zu erzeugen. Reaktionen von Kohlevergasungs- oder Erdgas-Komponenten unter Zuhilfenahme elektrischer Entladungen, sogenannte plasmachemische Verfahren, versprechen längerfristig eine erfolgreiche Lösung dieser wichtigen Problematik.

## 6.3. Der Geist des Weines und seine Verwandten

Ordnung muß sein! Wer in die organische Chemie eindringt, verliert nur zu leicht die Übersicht, wenn er sich nicht vorher mit den Gruppen organischer Verbindungen und den wichtigsten Grundzügen der chemischen Fachsprache vertraut macht. Tatsächlich lassen sich die meisten organischen Verbindungen in Gruppen mit ähnlicher Struktur und ähnlichen Eigenschaften einteilen. Außerdem haben die Chemiker aus lateinischen und griechischen Wortstämmen sowie einem beträchtlichen Anteil Abrakadabra eine wohldurchdachte Namensgebung ersonnen, die dem Fachmann sofort verrät, in welche Gruppe er eine Verbindung einzuordnen hat. Unglücklicherweise sind außer den Bezeichnungen des internationalen Systems für viele Stoffe noch Eigennamen gebräuchlich, die aus dem Vorkommen der Stoffe, auffallenden Eigenschaften oder anderen Gesichtspunkten hervorgegangen sind. Wir werden deshalb für viele Verbindungen zwei Namen anführen. Auch müssen wir beim Vergleich mit älteren Büchern berücksichtigen, daß in den letzten Jahren zugunsten einer besseren internationalen Einheitlichkeit erhebliche Änderungen in der Schreibweise eingetreten sind (z. B. Ethan statt Äthan).

Bisher haben wir vor allem die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe kennengelernt. Diese Kohlenwasserstoffe bilden, wie wir sahen, homologe Reihen, wenn man sie nach steigender Zahl von Kohlenstoffatomen ordnet.

Nächst den reinen Kohlenwasserstoffen sind organische Verbindungen, die zusätzlich noch Sauerstoff enthalten, von besonderer Bedeutung. Wir wollen zunächst drei Grup-

pen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen betrachten:
– die Alkanole (Alkohole),
– die Alkanale (Aldehyde),
– die Alkansäuren (ältere Bezeichnung: Carbonsäuren).

Vom Methan leiten sich analog die folgenden Verbindungen ab:

| $CH_3—OH$ | H—CHO | H—COOH |
|---|---|---|
| Methanol | Methanal | Methansäure |
| (Methyl-alkohol) | (Formal-dehyd) | (Ameisensäure) |

Vom Ethan leiten sich folgende Vertreter der drei Gruppen ab:

| $CH_3—CH_2—OH$ | $CH_3—CHO$ |
|---|---|
| Ethanol | Ethanal |
| (Ethylalkohol) | (Acetaldehyd) |
| $CH_3—COOH$ | |
| Ethansäure | |
| (Essigsäure) | |

Ganz entsprechend sind auch zu allen höheren Kohlenwasserstoffen die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen bekannt.

Allgemein lautet die Formel für die entsprechenden Verbindungen höherer Kohlenwasserstoffe:

| R—OH | R—CHO | R—COOH |
|---|---|---|
| Alkanol | Alkanal | Alkansäure |

Die Zahl der möglichen Verbindungen dieser drei Gruppen erhöht sich sehr stark, wenn wir bedenken, daß jedes Isomere eines höheren Kohlenwasserstoffs verschiedenartige Sauerstoffverbindungen liefert.

So leiten sich vom Butan und Isobutan die Alkohole Butanol und Isobutanol ab, wobei die Zahlen in den Bezeichnungen einer fortlaufenden Numerierung der Kohlenstoffatome des Moleküls entsprechen.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$
n-Butan

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
Butanol-(1)
n-Butanol

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$
2-Methylpropan
(Isobutan)

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—OH$$
2-Methylpropanol-(1)
(Isobutanol)

Außerdem entstehen weitere Isomere dadurch, daß die charakteristischen, sauerstoffhaltigen Gruppen, wie die OH-Gruppe der Alkohole, entweder an ein endständiges oder an eines der anderen Kohlenstoffatome gebunden sein können, z. B. Propanol und Isopropanol:

$CH_3—CH_2—CH_3$
Propan

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$
Propanol-(1) n-Propanol

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$
Propanol-(2) Isopropanol

Die charakteristischen Gruppen einer Verbindungsklasse werden allgemein als funktionelle Gruppen bezeichnet. So spricht man von der Hydroxylgruppe (OH) der Alkanole oder der Karboxylgruppe (COOH) der Alkansäuren. Später werden wir noch einige Beispiele funktioneller Gruppen mit anderen Elementen als Sauerstoff kennenlernen. Die Umwandlung und Einführung funktioneller Gruppen in organische Moleküle bildet gewöhnlich das Hauptproblem organisch-chemischer Synthesen.

Selbstverständlich können in einem Molekül auch gleichzeitig mehrere gleichartige oder verschiedenartige Gruppen angelagert sein. Man spricht dann von mehrwertigen Verbindungen. Auch aus diesen Verbindungsreihen wollen wir einfachste Beispiele studieren.

Doch genug der Theorie! In den folgenden Versuchen wollen wir die oben angeführten sauerstoffhaltigen Abkömmlinge des Methans und des Ethans herstellen, umwandeln und ihre Eigenschaften studieren. Diese Verbindungen, die uns dem Namen nach längst bekannt sind, besitzen sehr große Bedeutung für die chemische Technik. Sie sollen uns daher helfen, das Wesen der organisch-technischen Chemie kennenzulernen, obwohl wir die großtechnischen Verfahren ihrer Herstel-

lung nicht direkt nachahmen können. Außerdem aber sollen sie uns mit den wichtigsten Eigenschaften ihrer Verbindungsklassen bekannt machen. Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß die Versuche der folgenden Abschnitte einen etwas größeren apparativen Aufwand sowie hinsichtlich des Arbeitsschutzes gewisse Erfahrungen voraussetzen. Sie sollten daher nur unter sachkundiger Anleitung ausgeführt werden.

### 6.3.1. Die Untersuchung von Methanol

Wir hatten bei der Holzdestillation einige Tropfen (unreines) Methanol gewonnen. Heute wird der größte Teil des Methanols nicht mehr durch Holzdestillation, sondern fast ausschließlich synthetisch aus Wassergas erzeugt

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Die Bestandteile des Wassergases vereinigen sich zu Methanol, und in geringerem Umfang bilden sich auch höhere Alkanole. Dieser Vorgang erfordert jedoch 400 °C, 200 at Druck und wird durch Oxidkatalysatoren beschleunigt. Die Methanolsynthese wird in den Leuna-Werken in großem Umfang durchgeführt.

Methanol dient als Lösungsmittel sowie als Zwischenprodukt für die Farbenindustrie. Man erwägt auch, synthetisches Methanol, das aus Kohle gewonnen wird, den Vergaserkraftstoffen zuzusetzen, um auf diese Weise Erdölprodukte einzusparen.

Der größte Methanolverbraucher ist gegenwärtig die Plastindustrie, die große Mengen Methanal (Formaldehyd) benötigt. Methanal aber wird durch Oxydation von Methanol mit Luftsauerstoff gewonnen. Dazu leitet man in der Technik ein Gemisch von Methanoldampf und Luft bei 400 °C über geeignete Kupfer- oder Silberkatalysatoren.

GIFT

Wir ahmen das nach, indem wir ein Stück Kupferdraht von 0,5 bis 1 mm Durchmesser zu einer spiraligen Wendel biegen und mit der Zange in die nichtleuchtende Bunsenflamme halten. Der Draht kommt zum Glühen und überzieht sich mit einer Oxidschicht. Inzwischen haben wir unser Methanol (10 Tropfen) in ein weites Reagenzglas gegeben. Wir werfen nun den noch glühenden Kupferdraht in das Reagenzglas hinein. Das Methanol verdampft durch die Wärme und verbindet sich unter dem katalytischen Einfluß des Kupfers mit dem Luftsauerstoff zu Methanal, das wir an seinem charakteristischen stechenden Geruch erkennen. Der Kupferdraht wird dabei an der Oberfläche reduziert. Die Reaktion verläuft unter Wärmeabgabe. Bei größeren Mengen von Methanoldampf und Luft bleibt das Kupfer so lange glühend, bis die Reaktion beendet ist.

Wir weisen nachdrücklich darauf hin, daß Methanol ein Gift der Abteilung 2 ist! Deshalb wollen wir in diesem Fall auf Versuche mit größeren Mengen verzichten.

Bereits wenige Milliliter Methanol rufen dauernde Erblindung, unter Umständen sogar den Tod hervor. Methanol ist daher stets so aufzubewahren, daß keine Verwechslung mit Alkohol für Genußzwecke erfolgen kann. Im übrigen wird Methanol dem Brennspiritus neben anderen Verbindungen in kleinen Mengen zur Denaturierung zugesetzt. Denaturierter Alkohol ist daher gleichfalls giftig!

### 6.3.2. Versuche mit Methanal

Unsere nächsten Versuche führen wir mit käuflichem Formalin aus. Formalin ist eine 35- bis 40%ige Lösung von Methanal in Wasser und enthält meist noch kleine Mengen des nicht umgesetzten giftigen Methanols. Methanal bringt Eiweißstoffe zum Gerinnen und wirkt infolgedessen gleichfalls als Gift. Nach dem Giftgesetz der DDR gehört es zu den Stoffen der Abteilung 2 und ist dementsprechend zu handhaben (vgl. Anhang).

GIFT

Wir führen der Reihe nach folgende einfache Versuche durch: In einem Reagenzglas oder in einem kleinen Kölbchen dampfen wir unter dem Abzug oder im Freien einige Milliliter Formalin ein. Dabei scheidet sich eine weiße Masse ab, die in der Flüssigkeit schwer löslich ist. Etwas von dieser weißen Masse erhitzen wir in einem anderen Reagenzglas. Die Masse verflüchtigt sich nun, und der Geruch verrät, daß wieder Methanal entsteht.

Methanal ist in reinem Zustand ein Gas, das bei −19 °C unter normalem Druck zu einer Flüssigkeit kondensiert. Bereits in der Kälte, stärker in der Wärme oder in Gegen-

wart von Säuren, beginnt Methanal zu polymerisieren. Dabei lagern sich zahlreiche Methanalmoleküle nach folgendem Schema zu langen Ketten zusammen:

... $CH_2$–O–$CH_2$–O–$CH_2$–O–$CH_2$–O ...

Auf diese Weise entsteht der Paraformaldehyd, den wir hergestellt haben. Beim starken Erhitzen bildet sich Methanal zurück. Die Polymerisation ist eine Eigenschaft vieler Alkanale und verrät ihren ungesättigten Charakter. Polymerisationsreaktionen bilden die Grundlage der Herstellung vieler Plaste. Im übrigen polymerisiert Methanal auch in gelöster Form allmählich unter Bildung immer längerer Kettenmoleküle. Polymerisiertes Formalin können wir regenerieren, indem wir den Paraformaldehyd erhitzen und die entstehenden Methanaldämpfe durch Einleiten in Wasser auflösen. (Wegen giftiger Dämpfe nur im Freien oder unter dem Abzug ausführen!)

Methanal und alle anderen Alkanale liefern mit »Schiffs Reagens« eine charakteristische Farbreaktion, die zum Nachweis der Alkanale dienen kann. Wir erhalten das Reagens, indem wir eine kleine Messerspitze des käuflichen Farbstoffes Fuchsin in einigen Millilitern destilliertem warmem Wasser auflösen. Zu dieser Lösung fügen wir eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure (Herstellung s. 4.6.1.) portionsweise hinzu, bis sich die Farbstofflösung entfärbt. Von dem so gewonnenen Reagens geben wir einige Milliliter in ein Reagenzglas und versetzen mit einigen Tropfen Methanallösung. Nach kurzer Zeit beobachten wir eine Violettfärbung. Durch schrittweises Verdünnen der Methanallösung können wir uns in einer Versuchsreihe von der Empfindlichkeit dieser Nachweisreaktion überzeugen.

In ein Probierglas geben wir einige Milliliter Fehlingsche Lösung, die wir durch Zusammenschütten gleicher Mengen folgender Teillösungen erhalten:

1. Teillösung (Fehling I): 7 g Kupfersulfat in 100 ml destilliertem Wasser,
2. Teillösung (Fehling II): 37 g Seignettesalz und 10 g Ätznatron in 100 ml destilliertem Wasser.

Während die Fehlingsche Lösung sehr unbeständig ist, lassen sich die Teillösungen beliebig lange aufbewahren.

Nun geben wir zur fertigen Lösung etwa 1 ml Methanallösung hinzu und erhitzen zum Sieden. Es scheidet sich elementares Kupfer ab, das einen schönen Kupferspiegel an der Glaswand bildet, wenn wir das Glas vorher mit kräftigen Reinigungsmitteln sorgfältig entfettet haben. Andere Alkanale liefern einen Niederschlag von ziegelrotem Kupfer(I)-oxid ($Cu_2O$).

Statt der Fehlingschen Lösung können wir auch eine ammoniakalische Silbersalzlösung verwenden. Wir fügen zu verdünnter Silbernitratlösung (etwa 2%ig) schwachen Salmiakgeist hinzu, bis der zuerst ausfallende Niederschlag sich soeben wieder gelöst hat. Nun reinigen wir ein Reagenzglas sorgfältig mit im Haushalt üblichen Ausgußreinigungsmitteln und kochen es anschließend mit sauberem Wasser aus. In das Glas geben wir einige Milliliter der Silbersalzlösung sowie etwas Methanallösung und erwärmen vorsichtig, am besten auf dem Wasserbad. Es bildet sich ein deutlich sichtbarer Silberspiegel an der Glaswand, und die Lösung nimmt durch ausgeschiedenes, sehr fein verteiltes Silber tiefschwarze Farbe an.

Dieser hübsche Effekt ist folgendermaßen zu deuten:

Alkanale werden sehr leicht oxydiert, wobei vorwiegend Alkansäuren entstehen. Infolgedessen wirken die Alkanale auf Oxydationsmittel reduzierend, sie reduzieren also zweiwertiges Kupfersalz zum einwertigen Oxid oder sogar zum elementaren Kupfer, und sie scheiden aus der ammoniakalischen Silbersalzlösung durch Reduktion metallisches Silber ab. Diese Reaktionen haben die Alkanale mit anderen reduzierenden Stoffen, wie Traubenzucker oder Vitamin C, gemeinsam (Probieren!).

Auch durch andere Oxydationsmittel werden Alkanale zu Alkansäuren und unter Umständen sogar zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. In ein Reagenzglas geben wir zu einigen Millilitern Methanallösung vorsichtig etwa 10%iges Wasserstoffperoxid. Wir erwärmen danach und halten ein Stück angefeuchtetes, blaues Lackmuspapier in die entweichenden Dämpfe. Die Rotfärbung zeigt an, daß sich bei unserem Versuch Ameisensäure gebildet hat.

### 6.3.3. Wir untersuchen Methansäure

Methansäure (Ameisensäure) ist die einfachste organische Säure. Technisch wird sie direkt durch Anlagerung von Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck an Natriumhydroxid gewonnen. Nach der Gleichung

$$NaOH + CO \rightleftarrows HCOONa$$

bildet sich dabei das Natriumsalz der Ameisensäure, Natriummethanat oder Natriumformiat, wie die ältere Bezeichnung lautet. Methansäure wird nach diesem Verfahren im VEB Chemische Werke Finowtal sowie im volkseigenen Chemiekombinat Bitterfeld erzeugt. Sie ist ein Zwischenprodukt zur Herstellung anderer Verbindungen und findet in der Textilindustrie sowie in der Gerberei Anwendung. Ameisensäure wirkt stark desinfizierend und konservierend. Das wird zum Haltbarmachen von Lebensmitteln und von Silofutter ausgenutzt. Das Silopräparat Amisal ist im wesentlichen eine Methansäurelösung.

Mit käuflicher Methansäure oder dem in Abschn. 6.3.2. hergestellten Produkt führen wir die folgenden kleinen Versuche durch (Vorsicht! Starke Methansäure ist giftig und wirkt ätzend!).

GIFT

In ein Reagenzglas geben wir 5 ml verdünnte Schwefelsäure und soviel Kaliumpermanganatlösung, daß die Flüssigkeit kräftig gefärbt ist. Schließlich fügen wir noch 5 ml etwa 80%ige Methansäure hinzu. Beim Erwärmen entfärbt sich die Mischung weitgehend, da das Permanganat zu Mangansulfat reduziert wird. Die Methansäure wird dabei zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert.

In weiteren Reagenzglasversuchen wollen wir prüfen, ob sich Magnesium, Zink, Eisen, Nickel usw. in 50%iger Methansäure auflösen.

Unedle Metalle reagieren mit Ameisensäure und anderen organischen Säuren unter Bildung von Salzen, wobei Wasserstoff freigesetzt wird. Sie verhalten sich also ganz analog wie anorganische Säuren, sind jedoch meist schwächer.

Konzentrierte Schwefelsäure und manche Katalysatoren zerlegen Methansäure zu Kohlenmonoxid und Wasser. Wir erwärmen 1 ml wasserfreie Methansäure mit einem Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas, das von einem durchbohrten Gummistopfen mit Glasrohr verschlossen ist.

GAS

Durch das Glasrohr entweicht ein Gas, das nach dem Entzünden mit blaßblauer Flamme verbrennt. Es ist das giftige Kohlenmonoxid, das wir bereits kennengelernt haben. (Der Versuch ist wegen der damit verbundenen Gefahren unter dem Abzug oder im Freien durchzuführen.)

Abschließend sei noch bemerkt, daß Methansäure und ihre Salze auch in der Natur häufig angetroffen werden. Wie der Name Ameisensäure verrät, findet sie sich im Giftsekret der Ameisen, Bienen usw. Sie ist außerdem in den Brennhaaren der Brennessel enthalten.

### 6.3.4. Versuche mit Ethanol

Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen mit 2 Kohlenstoffatomen sind alle von größter technischer Bedeutung.

Ethanol, allgemein als »Alkohol« bezeichnet, entsteht bei der »alkoholischen« Gärung. Viele Zuckerarten, aber auch mit Malz verzuckerte Stärke, werden durch die mikroskopisch kleinen Hefepilze zerlegt, wobei Alkohol und Kohlensäure gebildet werden. Jeder, der einmal zugeschaut hat, wie Fruchtmost gärt, kennt den lebhaften Kohlensäurestrom, der durch das Gärröhrchen hindurchperlt. Der Alkoholgehalt des entstandenen Weines kann dagegen leicht aus dem Verhalten der Personen, die ihn getrunken haben, abgeleitet werden.

Da die alkoholische Gärung auch von selbst einsetzt, ist verdünnter Alkohol den Menschen bereits seit den ältesten Zeiten als Genuß- und Anregungsmittel bekannt. In Maßen genossen, ist verdünnter Alkohol (Wein, Bier) verhältnismäßig ungefährlich. Auf die verheerenden Folgen der Trunksucht braucht wohl kaum besonders hingewiesen zu werden.

Der Alkoholgehalt vergorener Zuckerlösung und Fruchtsäfte ist sehr unterschiedlich. Da die Hefepilze jedoch bei hohen Konzentrationen nicht mehr zu existieren vermögen, läßt sich durch Vergären allein ein maximal etwa 15%iger Alkohol erhalten. Branntwein und konzentrierter Alkohol werden durch

Destillation aus den verdünnten Lösungen hergestellt. Die Durchführung einer solchen Destillation darf nach den gesetzlichen Bestimmungen nur in den zugelassenen Brennereien erfolgen. Auch die Gewinnung kleinster Alkoholmengen in Privatversuchen ist mit Recht streng untersagt.

Alkohol für Genußzwecke und für kosmetische Zwecke wird ausschließlich durch Vergärung von verzuckertem Getreide, Kartoffeln usw. hergestellt. Technischer Alkohol fällt in großen Mengen an, indem die Sulfitablaugen – lästige Abfallflüssigkeiten der Papier- und Zellstoffindustrie – vergoren werden.

Im Handel ist reiner Alkohol unter dem Namen »Primasprit« erhältlich. Er enthält ungefähr noch 4 bis 6% Wasser. Wegen seines hohen Preises werden wir ihn nur in wenigen Versuchen verwenden. Wenn nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, begnügen wir uns statt dessen mit dem viel billigeren denaturierten Alkohol, den wir alle als Brennspiritus kennen. Er ist gleichfalls 95%ig, jedoch durch Zusatz von giftigen und unangenehm schmeckenden oder riechenden Stoffen (Methanol, Pyridin, Phthalsäurerester) ungenießbar gemacht worden.

Da wir mit Alkohol im Laufe dieses Buches sehr verschiedenartige Versuche durchführen, wollen wir uns hier mit zwei ganz kleinen Experimenten begnügen.

Wasser können wir in Brennspiritus oder Primasprit leicht nachweisen. Wir erhitzen einige Kupfersulfatkriställchen (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) in einem Tiegel, bis das farblose, wasserfreie Salz entstanden ist. Davon bringen wir ein wenig in die Alkoholprobe und schütteln. Ein kleiner Wassergehalt verrät sich durch eine Blaufärbung der Lösung. Wasserfreier Alkohol – auch Absolutalkohol genannt – kann nur durch Behandeln mit speziellen Trockenmitteln erzeugt werden.

Brennspiritus ist ein bewährtes Brennmaterial für Spirituskocher, Campingkocher und neuerdings sogar ein Treibstoff für manche Raketen. Auf dem Campingplatz wird Brennspiritus freilich mehr und mehr durch das Propan verdrängt, das in kleinen Stahlflaschen geliefert wird. Daneben fehlt es nicht an Versuchen, sogenannten Hartspiritus herzustellen. Diese Erzeugnisse enthalten meist keinen Alkohol. Wir können aber auch Alkohol in eine halbfeste Form überführen, indem wir in 20 ml Brennspiritus etwa 5 g Seifenschnitzel unter Rühren auflösen. Es bildet sich eine gallertartige Masse, die sich in Stücke schneiden läßt und ebenso wie flüssiger Spiritus mit blaßblauer Flamme verbrennt.

Ethanol wird auch synthetisch im Rahmen der Petrol- bzw. Carbidchemie über Ethin und Ethanal hergestellt. Mit der Verteuerung des Erdöls gewinnt jedoch umgekehrt der Einsatz von Gärungsalkohol als Zusatz zu Vergaserkraftstoffen technisches Interesse, vor allem in flächenmäßig großen Ländern mit Möglichkeiten zur extensiven Erweiterung der Pflanzenproduktion, wie beispielsweise in Brasilien.

### 6.3.5. Darstellung von Ethanal

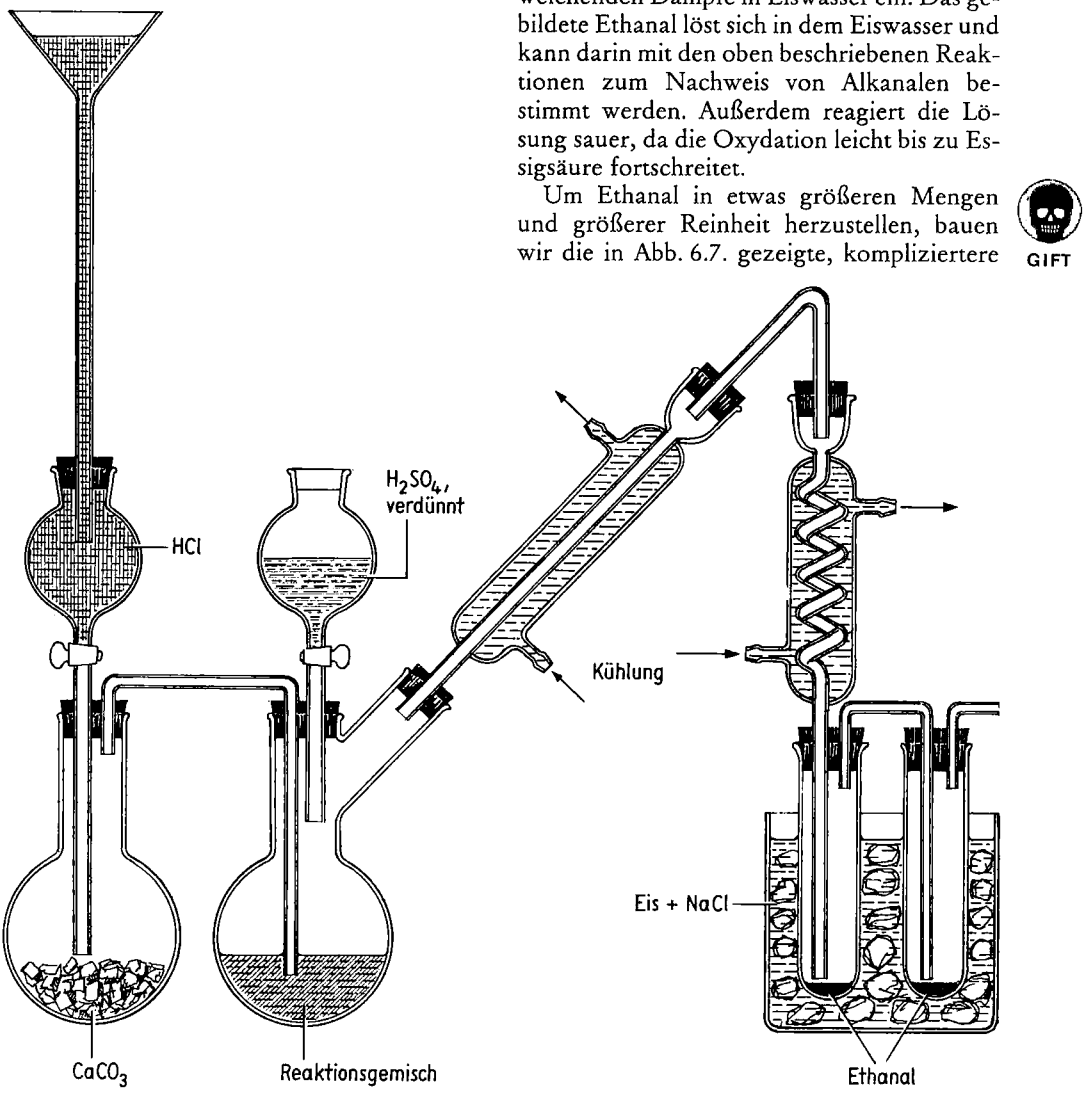
Durch Oxydation von Ethanol entstehen nacheinander Ethanal (Acetaldehyd) und Ethansäure (Essigsäure). Stärkere Oxydationsmittel führen Ethanol sofort in Essigsäure über. Dasselbe bewirkt die Oxydation durch Bakterien in Gegenwart von Luft. Wenn wir etwas verdünnten Alkohol einige Zeit in einer flachen Schale stehenlassen und danach die Reaktion mit Lackmus prüfen, so können wir das leicht nachweisen. Speiseessig wird auch heute noch vorwiegend durch Essigsäuregärung von Alkohol oder minderwertigen Weinen (Weinessig) hergestellt. Man läßt dazu die alkoholische Lösung unter reichlichem Luftzutritt über Buchenholzspäne langsam hinwegfließen. Im Handel erhältlich sind 5- oder 10%iger Speiseessig und die sogenannte Essigessenz, die 40% Essigsäure enthält. Für die meisten Versuche genügt uns Essigessenz. Nur in einigen Fällen benötigen wir wasserfreie Essigsäure (Eisessig), die zu den Giften zählt, in Apotheken bzw. Chemikalienhandlungen bezogen werden kann und bei 16,6 °C bereits zu einer eisartigen Masse erstarrt.

Ethanal oder Acetaldehyd, den wir schon mehrfach erwähnt haben, ist das wichtigste Zwischenprodukt der »Carbidchemie«. Es kann in Essigsäure, in Alkohol oder auch in Butadien, den Ausgangspunkt für künstlichen

Kautschuk, übergeführt werden. Ethanal wird technisch durch Anlagerung von Wasser an Ethin gewonnen. Im volkseigenen Chemiekombinat Buna läuft dieser Prozeß kontinuierlich in gewaltigen Reaktionsbehältern ab. Im Prinzip wird dabei Ethin in warme verdünnte Schwefelsäure eingeleitet, in der Quecksilbersalze und andere Salze als Katalysatoren aufgelöst sind. Da Quecksilbersalze sehr giftig sind, wollen wir darauf verzichten, die Herstellung von Ethanal aus Ethin selbst durchzuführen. Um Ethanal trotzdem aus eigener Erfahrung kennenzulernen, wählen wir statt dessen die einfachere Darstellung durch vorsichtige Oxydation von Ethanol.

In ein Reagenzglas geben wir rund 2 ml Brennspiritus und fügen 5 ml verdünnte (20%ige) Schwefelsäure und 3 g feingepulvertes Kaliumpyrochromat hinzu. Das Gläschen wird danach rasch mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein gebogenes Glasrohr geführt ist. Wir erwärmen über der kleinen Flamme zum Sieden und leiten die entweichenden Dämpfe in Eiswasser ein. Das gebildete Ethanal löst sich in dem Eiswasser und kann darin mit den oben beschriebenen Reaktionen zum Nachweis von Alkanalen bestimmt werden. Außerdem reagiert die Lösung sauer, da die Oxydation leicht bis zu Essigsäure fortschreitet.

Um Ethanal in etwas größeren Mengen und größerer Reinheit herzustellen, bauen wir die in Abb. 6.7. gezeigte, kompliziertere




6.7. Apparatur zur präparativen Herstellung von Ethanal

Versuchsanlage auf. Dieser Versuch sollte jedoch nur in Arbeitsgemeinschaften durchgeführt werden. Ethanal ist giftig und sehr flüchtig!

Der dargestellte einfache Gasentwicklungsapparat dient zur Entwicklung eines Kohlendioxidstromes, der das gebildete Ethanal aus dem Reaktionsraum entfernen soll, bevor die Weiteroxydation zu Essigsäure einsetzt. Wir beschicken ihn mit Marmorstückchen und lassen dann verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen zufließen. Der Tropftrichter muß ein langes Zuflußrohr (wenigstens 25 cm) besitzen, das mit gut passendem Gummischlauch an einem gewöhnlichen Trichter befestigt wird. Dieses Rohr muß mit verdünnter Salzsäure gefüllt bleiben, damit die Kohlensäure den Überdruck der folgenden Apparatur überwinden kann und keinesfalls zurückschlägt.

In das eigentliche Reaktionsgefäß, einen Rundkolben von 250 ml Inhalt, geben wir zunächst 20 ml Brennspiritus. Außerdem lösen wir 40 g feingepulvertes Natrium- oder Kaliumpyrochromat in 100 ml verdünnter, etwa 50%iger Schwefelsäure. (Wegen der größeren Dichte sind 20 ml Schwefelsäure durch Einfließenlassen in 80 ml Wasser zu verdünnen. Schwefelsäure wird wie immer portionsweise zum Wasser gegeben. Schutzbrille tragen! Auf keinen Fall Wasser in Schwefelsäure schütten!)

Von dieser Lösung geben wir den dritten Teil sofort in den Rundkolben, während der Rest in das Trichterrohr des Reaktionsgefäßes gefüllt wird.

In das Reaktionsgefäß führen wir das Anschlußrohr vom Gasentwickler so ein, daß es in die Flüssigkeit eben eintaucht.

Besondere Aufmerksamkeit erfordern schließlich die Kühlvorrichtungen. In dem schräg ansteigenden Rohr sollen Alkohol- und Essigsäuredämpfe kondensieren. Wir kühlen dieses Rohr am besten, wie in Abb. 6.7. gezeigt, durch Verwendung eines Liebigkühlers oder, einfacher, mit einer wasserdurchströmten Bleischlange. Notfalls können wir darauf verzichten, erhalten dann jedoch ein stärker verunreinigtes Produkt. Zur Kondensation des Ethanals, das schon bei 20,2 °C siedet, benutzen wir den absteigenden Kühler. Wer die Möglichkeit hat, sollte unbedingt einen Schlangen-, Kugel- oder Muschelkühler verwenden. Notfalls genügt ein nicht zu kurzer Liebigkühler. Auf jeden Fall muß das Kühlwasser sehr kalt sein. Nur im Winter reicht Leitungswasser hierfür aus, sonst ist Eiswasser zu verwenden, das einem größeren, hochgestellten Vorratsgefäß entnommen wird. Die Vorlagen, zwei hintereinandergeschaltete Reagenzgläser, kühlen wir durch Eintauchen in eine Kältemischung aus zerkleinertem Eis oder Schnee und Kochsalz (etwa 30% Salz). Trotz all dieser Maßnahmen wird noch etwas Ethanaldampf entweichen. Da Ethanal unangenehm stechend riecht und giftig wirkt, ist die Apparatur im Freien oder unter dem Abzug aufzubauen.

Der Versuch beginnt, sobald der Apparat beschickt und zusammengesetzt worden ist. Zuerst wird der Gasentwickler durch Zufluß von wenig Salzsäure probeweise in Betrieb genommen. Dabei füllt sich die Anlage bereits mit Kohlendioxid. Wenn die Kohlensäure einwandfrei durch das Reaktionsgefäß hindurchperlt und keine undichten Stellen festgestellt werden, leiten wir die eigentliche Reaktion ein. Die Kohlensäureentwicklung wird zunächst wieder unterbrochen, die Kühleinrichtung in Betrieb gesetzt und der Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt. Da bei der einsetzenden Oxydation des Alkohols Wärme freigesetzt wird, können wir den Brenner jetzt wegnehmen. Wir entwickeln nun durch weitere Salzsäurezugabe wieder Kohlensäure, die in mäßig starkem Strom durch das Reaktionsgemisch hindurchtreten soll. Zugleich lassen wir langsam die restliche Pyrochromatlösung aus dem Tropftrichter zufließen.

Nach Beendigung der Reaktion finden sich in den beiden Vorlagen wenige Milliliter einigermaßen reines Ethanal. Wir verschließen die Gläschen nur mit Wattepfropfen und bewahren den Inhalt, den wir für die folgenden Versuche verbrauchen, einstweilen gut gekühlt auf. (Längeres Aufheben ist zwecklos und gefährlich, da Ethanal zu leicht verdunstet und den Verschluß von Stöpselflaschen mit großer Gewalt herausschleudern kann. Im Handel wird Ethanal in dickwandigen, zugeschmolzenen Glasampullen geführt.)

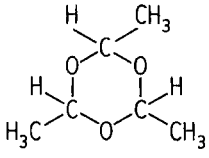
Eine andere Darstellungsmöglichkeit von Ethanal (durch Zersetzung von Milchsäure) werden wir in Abschnitt 6.6.1. behandeln.

GAS

6.3.6. Versuche mit Ethanal

Außer den früher beschriebenen Nachweisreaktionen können wir mit Ethanal noch eine Reihe kleiner Versuche durchführen.

Zu 1 bis 2 ml Ethanal geben wir vorsichtig (Schutzbrille tragen und Abstand halten) mit einem Glasstab einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Eine heftige Reaktion setzt ein. Sobald sich die Flüssigkeit beruhigt hat, verdünnen wir mit Wasser und schütteln. Dabei scheidet sich eine Flüssigkeit ab, die, im Gegensatz zu Ethanal, mit Wasser nicht mischbar ist und erst bei 124 °C siedet. Sie bildet sich durch Zusammenschluß von 3 Ethanalmolekülen zu einer Ringverbindung.



Paraldehyd

Dieses Polymere des Ethanals wird »Paraldehyd« genannt. Durch Destillation mit verdünnten Säuren geht es wieder in Ethanal über. In der Medizin findet Paraldehyd als Schlafmittel Anwendung.

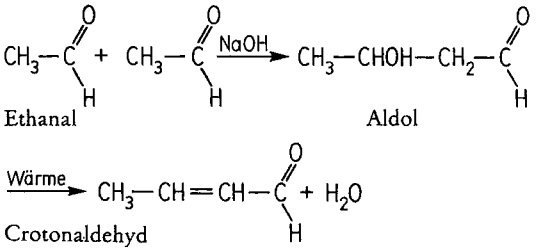
In einem weiteren Versuch erwärmen wir wenig Ethanal vorsichtig mit starker Natronlauge. Es scheidet sich gelbes »Aldehydharz« aus. Auch dieser Stoff entsteht durch Polymerisation, d. h. durch Zusammenlagerung von einzelnen Ethanalmolekülen. Im Gegensatz zum Paraldehyd sind die Moleküle der Aldehydharze jedoch aus vielen Ethanalmolekülen aufgebaut.

Ein anderes festes Polymerisat, der Metaldehyd, der mit gasförmigem Chlorwasserstoff in der Kälte gebildet wird, hatte früher als Hartspiritus eine gewisse Bedeutung.

Etwa 0,5 ml Ethanal werden mit 2 ml Wasser verdünnt. Nun geben wir 1 ml verdünnte Natronlauge oder Sodalösung hinzu und erhitzen einige Minuten. Wir bemerken einen außerordentlich stechenden Geruch, der vom Crotonaldehyd herrührt. (Im Freien oder unter dem Abzug arbeiten!)

GAS

Aus Ethanal entsteht dabei durch Zusammenschluß von 2 Molekülen zuerst Aldol, das auch bei der Gewinnung von Butadien als Zwischenprodukt auftritt und sowohl eine Alkanal- als auch eine Alkanolgruppe enthält. Aldol geht durch Wasserabspaltung in Crotonaldehyd über.



Ethanal Aldol

Crotonaldehyd

## 6.4. Lösungsmittel in Haushalt und Technik

Organische Lösungsmittel sind heute in jedem Haushalt zu finden. Wie oft haben wir schon zum »Fleckenwasser« gegriffen, um einen häßlichen Fett- oder Teerfleck aus dem Kleid oder Anzug zu entfernen. Alle Lacke, viele Klebstoffe sowie Gummilösung enthalten gleichfalls verschiedenartige Lösungsmittel. Mit einiger Erfahrung läßt sich schon am Geruch beurteilen, welcher Stoff als Lösungsmittel dient.

In der chemischen Technik werden organische Lösungsmittel beinahe überall benötigt. So gewinnt man Fette und Öle heute z. T. durch »Extraktion« von Pflanzenteilen. Die Industrie der Plaste, die Textilindustrie und die Lackverarbeitung verbrauchen Lösungsmittel in riesigen Mengen. Ähnliches gilt für die pharmazeutische Industrie, die Kosmetik und viele andere Zweige der Technik.

Einige wichtige Lösungsmittel, wie Benzin und Ethanol, haben wir schon kennengelernt. Bei der Beurteilung eines Lösungsmittels spielen verschiedene Gesichtspunkte eine Rolle. An erster Stelle ist natürlich von Interesse, welche Stoffe gut gelöst werden. So löst Ethanol viele Harze, Arzneimittel und Kosmetika ausgezeichnet, während sich Fette oder Paraffin darin nur sehr wenig auflösen. Weitere wichtige Eigenschaften sind beispielsweise die Brennbarkeit, der Siedepunkt oder die Giftigkeit, nicht zuletzt aber auch der Preis.

In folgenden Versuchen wollen wir uns mit einigen weiteren Verbindungen befassen, die als Lösungsmittel oft angewendet werden.

### 6.4.1. »Tetra« — das unbrennbare Lösungsmittel

Wenn man im Methan alle 4 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt, so entsteht eine Verbindung, die als Tetrachlormethan (früher Tetrachlorkohlenstoff) bezeichnet wird. »Tetra«, wie man häufig abgekürzt sagt, ist eine Flüssigkeit, die bei 76 °C siedet und die Dichte 1,593 g/cm³ besitzt. Es ist also viel schwerer als Wasser, mit dem es sich fast nicht mischt. Tetrachlormethan besitzt ein hervorragendes Lösungsvermögen für Harze, Fette usw. und hat vor anderen Lösungsmitteln den großen Vorzug, daß es nicht brennt. Ganz im Gegenteil! Die schweren Dämpfe ersticken das Feuer, so daß man Tetra als Löschflüssigkeit für Handfeuerlöscher benutzt. Wir wollen uns von dieser Wirkung gleich überzeugen und gießen etwas Benzin, Alkohol oder Aceton in eine Schale und entzünden die Flüssigkeit vorsichtig im Freien. Nun wird der Brand gelöscht, indem wir einige Milliliter Tetrachlormethan (Vorsicht, Gift der Abteilung 2!) auf die brennende Flüssigkeit schütten. Zu beachten ist, daß beim Löschen mit Tetra das sehr giftige, gasförmige Phosgen ($COCl_2$) entstehen kann. In geschlossenen Räumen sind Tetralöscher daher mit entsprechender Vorsicht anzuwenden. Neuerdings sind Tetralöscher in der DDR aus dem Verkehr gezogen worden, und an Stelle von Tetrachlormethan werden gemischte Brom-Chlor- oder Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

In einem weiteren Versuch mischen wir 2 ml Tetrachlormethan mit 1,5 g Zinkstaub (sehr feines Zinkpulver, das durch Kondensation von Zinkdampf gewonnen wird). Wir fügen zu der Mischung noch soviel Magnesia oder Zinkoxid hinzu, daß eine mittelzähe Paste entsteht. Diese Paste bringen wir auf ein Stück Eisenblech oder in einen Eisentiegel und erwärmen mit einem Brenner im Freien auf 200 °C. Dabei setzt eine lebhafte Reaktion ein, bei der sich die Mischung auf über 1000 °C erhitzt. Gleichzeitig entweichen dichte Nebelschwaden. Tetrachlormethan und Zink reagieren unter Bildung von Zinkchlorid. Das Zinkchlorid verdampft bei der hohen Temperatur und bildet Nebel.

$$2\,Zn + CCl_4 \rightarrow 2\,ZnCl_2 + C$$

Als sogenannte Berger-Mischung besitzt diese Paste in der Militärtechnik zum Einnebeln wichtiger Objekte (Geschütze, Schiffe) eine gewisse Bedeutung. Auch andere Metalle, insbesondere Eisen, reagieren langsam mit Tetrachlorkohlenstoff. Infolgedessen wirkt Tetrachlormethan korrosionsfördernd und kann nicht als Lösungsmittel für Metalllacke u. dgl. verwendet werden.

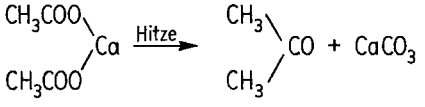
Tetrachlormethan ist giftig und gehört zu den Giften der Abteilung 2! Das Einatmen der Dämpfe wirkt narkotisierend, und größere Dosen oder »chronische Vergiftungen« können zu schweren Leberschäden führen. Deshalb wollen wir beim Umgang mit Tetra vorsichtig sein und stets gut lüften, damit eine Anreicherung der Dämpfe verhütet wird!

### 6.4.2. Aceton löst Fett

Als nächstwichtiges Glied aus der Familie der Lösungsmittel ist das Aceton anzuführen.

Bei der trockenen Destillation von Holz hatten wir das Calciumsalz der Essigsäure, den Graukalk, erhalten. Wer die Holzverschwelung nicht durchgeführt hat, kann sich Graukalk auch leicht durch Neutralisieren einer verdünnten Essigsäurelösung (Haushaltessig) mit Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid bereiten. Die Lösung wird dann eingedampft, bis sich das gebildete Calciumacetat abscheidet.

Zur Herstellung von Aceton bringen wir einige Gramm Graukalk in ein schwerschmelzbares Reagenzglas, das mit einem Gummistopfen verschlossen wird, durch dessen Bohrung ein gebogenes Glasrohr hindurchgeführt ist. Das Glasrohr kühlen wir mit einer Bleischlange. Als Vorlage wird ein Reagenzglas verwendet, das zur weiteren Kühlung in kaltes Wasser (Eiswasser) eingetaucht wird. Wegen der Feuergefährlichkeit des Acetons wählen wir das Glasrohr nicht zu kurz, um einen möglichst großen Abstand zwischen Flamme und Vorlage zu erreichen. Außerdem führen wir den Versuch unter dem Abzug oder im Freien durch.



Nun wird das Reagenzglas mit dem Graukalk über einem Bunsenbrenner kräftig erhitzt. Es entweichen Dämpfe, und in der Vorlage kondensiert eine bewegliche, je nach der Reinheit des Graukalks helle bis bräunliche Flüssigkeit. Sie besteht vorwiegend aus Aceton, einem wichtigen Fettlösungsmittel.

In kleinen Versuchen können wir uns leicht von den ausgezeichneten Eigenschaften dieses Lösungsmittels überzeugen, indem wir etwas Fett, Wachs, Lackreste und andere organische Stoffe auflösen. Viele Plaste lösen sich gleichfalls in Aceton, oder sie »quellen« zumindest. Das können wir studieren, wenn wir etwas Zelluloid, ein Stückchen Polystyrol oder einen anderen Plast mit Aceton behandeln. Aceton ist ein vorzügliches Lösungsmittel, das im Gegensatz zu Tetra nicht korrosionsfördernd wirkt, dafür aber sehr leicht brennt. Auch davon können wir uns überzeugen, wenn wir wenig (!) Aceton in eine Schale gießen und es durch vorsichtiges Nähern einer Flamme entzünden.

In reinem Zustand ist Aceton eine farblose Flüssigkeit, die schon bei 56,2 °C siedet und eigenartig, aber nicht unangenehm riecht. Früher wurde Aceton meist durch Trockendestillation von Graukalk gewonnen. Heute wird Aceton nach verschiedenen Methoden erzeugt, unter anderem durch katalytische Umwandlung von Essigsäuredämpfen, durch Oxydation von Isopropanol, das wiederum ein Produkt der Petrolchemie ist, durch Vergärung von Stärke mit bestimmten Mikroorganismen und neuerdings gemeinsam mit Phenol auf dem Umweg über das Cumol aus Gasen der Petrolchemie.

Chemisch gesehen ist Aceton der einfachste Vertreter der Alkanone, die mit den Alkanalen nahe verwandt sind. Während die Alkanale, wie Methanal oder Ethanal, eine C=O-Gruppe enthalten, die sich am Ende des Moleküls befindet, sitzt die gleiche Gruppe bei den Alkanonen (früher »Cetone« genannt) an einem »inneren«, das heißt nicht endständigen Kohlenstoffatom. Aceton leitet sich vom Propan her, und sein exakter Name ist Propanon. Die Alkanone verhalten sich weniger ungesättigt als die Alkanale und liefern die typischen Nachweisreaktionen für die letzteren daher nicht. (Nachprüfen!)

### 6.4.3. Ether, Lösungsmittel und Narkotikum

Zu guter Letzt sei noch der Ether behandelt, der — abgesehen von seiner medizinischen Bedeutung als Narkotikum — ein begehrtes Lösungsmittel für Fette u. a. Stoffe ist.

Genaugenommen gibt es verschiedene »Ether«, die ebenso wie Alkanale oder Alkanole eine Verbindungsgruppe mit ähnlichen Eigenschaften bilden. Der gewöhnliche Ether muß streng als Ethoxyethan bezeichnet werden. Er bildet sich aus 2 Molekülen Ethanol durch Wasserabspaltung. Als wasserabspaltendes Mittel wird gewöhnlich konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

$$2\ CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3CH_2)_2O + H_2O$$

Im kleinen gewinnen wir Ether, indem wir ein Reagenzglas mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschließen. In das Reagenzglas geben wir etwa 2 ml Brennspiritus und 1,5 ml konzentrierte Schwefelsäure. Durch die eine Bohrung führen wir einen kleinen Scheidetrichter oder — einfacher — ein Trichterrohr, dessen Zufluß mit einer Schlauchverbindung und einem Quetschhahn zunächst verschlossen wird. Durch die zweite Öffnung führen wir die gleiche Kühlvorrichtung wie beim vorigen Versuch. Die Vorlage ist auf alle Fälle mit Eiswasser zu kühlen, denn Ether siedet schon bei 34,6 °C! Infolge seiner außerordentlich leichten Entflammbarkeit ist die Kühlvorrichtung möglichst lang (mindestens 70 cm) zu wählen, so daß zwischen Flamme und Vorlage ein ausreichender Abstand gewährleistet ist. Außerdem führen wir den Versuch entfernt von brennbaren Gegenständen im Freien oder unter dem Abzug durch. Nun geben wir in das Trichterrohr noch etwa 5 ml Brennspiritus und erwärmen vorsichtig mit Bunsenbrenner und Drahtnetz auf etwa 140 °C. In der Vorlage kondensiert sich ein sehr flüchtiges Destillat, und bei ungenügender Kühlung beobachten wir den charakteristischen Ethergeruch. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes lassen wir hin und wieder kleine Portionen von Alkohol zufließen. Gegen Ende der Reaktion wird die Schwefelsäure durch das entstehende Wasser verdünnt, so daß die Etherbildung nachläßt und Alkohol überdestilliert.

Bei sorgfältiger Durchführung haben wir rund 4 ml einer leichtbeweglichen, hellen Flüssigkeit erhalten, die vorwiegend aus Ether besteht. Wenn wir einige Tropfen davon auf den Finger bringen, so verspüren wir ein starkes Kältegefühl, weil Ether rasch verdampft, die Verdampfungswärme aber der unmittelbaren Umgebung entzogen wird. Den Rest des Ethers bewahren wir in einer dunkelbraunen Flasche verschlossen auf.

Ether hat in chemischen Betrieben und auch in Krankenhäusern schon sehr schwere Explosionen verursacht. Beim Stehen an der Luft unter Einfluß von Sonnenlicht bilden sich sogenannte Etherperoxide, die heftig explodieren können. Wir bewahren daher niemals größere Mengen von Ether auf. Wir brauchen ihn lediglich als Lösungsmittel für »Collodium« in Mischung mit zwei Teilen Alkohol. Es empfiehlt sich daher, den Ether gleich mit zwei Teilen Alkohol zu verdünnen und die harmlose Mischung aufzubewahren.

Beim andauernden Einatmen von Etherdämpfen tritt Bewußtlosigkeit ein, was von Jackson und Morton 1846 erstmalig zur Narkose ausgenutzt wurde. Auch heute noch ist gut gereinigter Ether ein wichtiges Betäubungsmittel. Wir hoffen jedoch, unseren Lesern so weit vertrauen zu dürfen, daß sie den gefährlichen Unfug eigener Narkoseexperimente unterlassen.

Damit wollen wir den speziellen Abschnitt Lösungsmittel verlassen, jedoch gleich betonen, daß wir in den folgenden Abschnitten des Buches noch weitere wichtige Lösungsmittel kennenlernen werden, beispielsweise das Benzen und die als Lack- und Kunststofflösungsmittel geeigneten Ester.

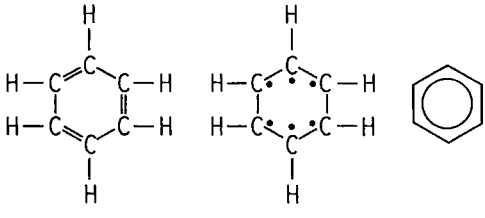
## 6.5. Die Abkömmlinge des Benzens

Die organischen Verbindungen, die wir bisher betrachtet haben, enthalten ein Kohlenstoffgerüst, in dem die Kohlenstoffatome geradlinige oder verzweigte Ketten bilden. Der deutsche Chemiker Kekulé erkannte im Jahre 1865 zuerst, daß zahlreiche andere organische Stoffe ringförmige Moleküle oder Molekülbausteine besitzen. Die wichtigste ringförmige – cyclische – Kohlenstoffverbindung ist das Benzen, das im Steinkohlenteer zu etwa 1 bis 2% enthalten ist und in großem Umfang daraus gewonnen wird. Benzen ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 80,2 °C siedet und bei 5,5 °C fest wird. Wer seine Chemikalien im unbeheizten Raum aufbewahrt, erkennt am Erstarren des Benzens, daß es Zeit wird, wäßrige Lösungen an einen wärmeren Platz zu schaffen, damit ein Zerplatzen der Gefäße beim Einfrieren vermieden wird.

Benzen ist sehr feuergefährlich! Wir gießen etwas Benzen auf ein Uhrglas und nähern vorsichtig ein brennendes Zündholz. Das Benzen entzündet sich bereits, bevor die Flamme die Flüssigkeit berührt. Es brennt mit rußender Flamme, was auf einen hohen Kohlenstoffgehalt hinweist. Seine Summenformel lautet $C_6H_6$. Danach ist das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff das gleiche wie beim Ethin. Tatsächlich bildet sich Benzen aus 3 Ethinmolekülen, wenn Ethin durch glühende Eisen- oder Quarzrohre geleitet wird. Wegen der Explosionsgefahr, die besteht, falls dabei Luft eindringt, wollen wir diese interessante Bildung jedoch auf keinen Fall selbst durchführen.

Trotz der übereinstimmenden Zusammensetzung zwischen Benzen und Ethin sind die chemischen Eigenschaften jedoch grundverschieden. Mit Bromwasser oder mit Baeyers Reagens (vgl. Abschn. 6.1.) stellen wir leicht fest, daß Benzen die typischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen nicht zeigt. Offenbar ist das seiner besonderen Struktur zuzuschreiben. Kekulé entwarf für Benzen eine Strukturformel, die drei Doppelbindungen in einem Sechserring enthält. Nach neueren Anschauungen ist die Struktur des Benzens jedoch besser dadurch zu erklären, daß die »überschüssigen« Bindungselektronen, wie in den beiden rechten Formeln angedeutet ist, dem Ring als Ganzes in Form einer »Elektronenwolke« angehören.

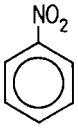
Verschiedene Strukturformeln von Benzen



Benzenabkömmlinge, von denen bis heute mehrere hunderttausend bekannt sein dürften, entstehen, wenn funktionelle Gruppen an den Ring angelagert werden, durch Anbau von Kohlenstoffseitenketten an den Benzenring sowie durch Verbindung mehrerer Ringe. Einige der einfachsten und zugleich technisch bedeutungsvollsten Vertreter der Benzenabkömmlinge wollen wir in folgenden Versuchen herstellen und untersuchen.

### 6.5.1. Nitrobenzen aus Benzen

Im Gegensatz zu den Kettenkohlenwasserstoffen, bei denen dies sehr schwierig ist, läßt sich in aromatische Kohlenwasserstoffe besonders leicht die Nitrogruppe ($NO_2-$) einführen.



Nitrobenzen

Zur Gewinnung von Nitrobenzen benötigen wir 15 ml Benzen, 20 ml konzentrierte Schwefelsäure, 15 ml konzentrierte Salpetersäure, ferner Wasser und verdünnte Natronlauge.

An Geräten stellen wir bereit: einen Erlenmeyerkolben von 125 ml Inhalt, einen dazu passenden Gummistopfen, durch dessen Bohrung wir ein etwa 50 cm langes, nicht zu enges Glasrohr stecken, ferner einen Scheidetrichter (Inhalt etwa 150 ml) und ein Wasserbad; außerdem legen wir ein Thermometer bis 100 °C zurecht; zwei Schalen oder Töpfe werden mit Eiswasser und mit Wasser von 60 °C gefüllt. Wegen der Spritzgefahr tragen wir beim folgenden Versuch — wie stets beim Umgang mit konzentrierten Säuren — eine Schutzbrille!

In den Erlenmeyerkolben geben wir zuerst die konzentrierte Schwefelsäure und fügen dann sehr vorsichtig unter öfterem leichtem Schwenken die Salpetersäure in kleinen Portionen zu. Die erhitzte Mischung, die auch Nitriersäure genannt wird und stark ätzend wirkt (Vorsicht!), kühlen wir durch Eintauchen des Kolbens in das kalte Wasser. Nun stecken wir das Thermometer in den Kolben und fügen allmählich das Benzen hinzu. Dabei rühren wir öfter mit dem Glasstab. Steigt die Temperatur auf mehr als 50 bis 60 °C, so kühlen wir den Kolben in dem Eiswasser, bevor weiteres Benzen eingetragen wird. Wenn alles Benzen zugegeben ist, stellen wir den Kolben mit aufgesetztem Steigrohr noch einige Zeit in warmes Wasser, dessen Temperatur wir durch Zugabe von heißem Wasser auf 50 bis 60 °C halten.

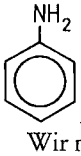
Danach wird der Kolbeninhalt in den Scheidetrichter gefüllt. Wir beobachten zwei Schichten, eine obere, die das Nitrobenzen enthält, und darunter die überschüssige Nitriersäure. Wir lassen zunächst die Säure ab, dann geben wir rund 30 ml Wasser in den Scheidetrichter, schütteln kräftig durch und trennen das Nitrobenzen ab, das jetzt, wegen seiner größeren Dichte, die untere Schicht bildet. Zur weiteren Reinigung schütteln wir mit stark verdünnter Natronlauge und zuletzt nochmals mit Wasser durch.

Nitrobenzen ist eine schwach gelbe, sehr giftige Flüssigkeit. (Haben wir die Temperatur zu stark ansteigen lassen, so ist es durch Dinitrobenzen stärker gefärbt.) Charakteristisch ist der intensive Duft des Nitrobenzens nach bitteren Mandeln. Seine Anwendung zur Parfümierung von Seifen usw. ist wegen der beträchtlichen Giftigkeit (Gift der Abteilung 2!) bei uns streng verboten. »Bittermandelaromen« enthalten heute meist den ungefährlichen Benzaldehyd.

Nitrobenzen siedet bei 210 °C und besitzt die Dichte 1,203 g/cm³ bei 20 °C. Vor dem Einatmen der schädlichen Dämpfe müssen wir uns hüten!

### 6.5.2. Anilin — Stammvater der Farben

Das Nitrobenzen ist für uns — ebenso wie für die chemische Technik — nur ein Zwischenprodukt. Wir wollen es gleich weiterverarbeiten und durch Reduktion daraus Aminobenzen, meist kurz Anilin genannt, herstellen.



Aminobenzen (Anilin)

Wir müssen dazu den Sauerstoff der Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzen, um die

Aminogruppe ($-NH_2$) zu erhalten. In der Technik reduziert man Nitrobenzen heute meist in der Gasphase, indem Nitrobenzendampf im Gemisch mit Wasserstoff über Kupferkatalysatoren geleitet wird. Wir bevorzugen für unsere Kleinfabrikation das ältere Verfahren, bei dem die Reduktion in der flüssigen Phase mit frisch entstehendem Wasserstoff (Wasserstoff in »statu nascendi«) erfolgt. Den Wasserstoff dazu gewinnen wir aus Eisenfeilspänen und Salzsäure oder, besser, aus Zink- oder Zinnstückchen und Salzsäure.

Wir gehen folgendermaßen vor: Den Erlenmeyerkolben des vorigen Versuches beschicken wir mit 10 g Nitrobenzen und 15 g Eisenfeilspänen oder Zinkstückchen. Nun fügen wir zunächst 5 ml konzentrierte Salzsäure hinzu und verschließen sofort mit dem Steigrohr. Bei vorsichtigem Umschütteln setzt eine lebhafte Reaktion ein. Der Kolben erhitzt sich dabei, und wir kühlen mit mäßig kaltem Wasser so, daß die Reaktion nicht ganz zum Stillstand kommt. Von Zeit zu Zeit nehmen wir den Stopfen mit dem Steigrohr ab und fügen eine weitere Portion von 5 bis 8 ml Salzsäure hinzu. Wenn wir insgesamt 50 ml Salzsäure zugegeben haben, warten wir, bis sich die Reaktion beruhigt hat, und erwärmen dann den Kolben bei aufgesetztem Steigrohr im Freien oder unter dem Abzug etwa ½ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbad.

Zum Schluß verdünnen wir das Reaktionsgemisch mit Wasser und neutralisieren mit Soda- oder Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion. Wir geben das Gemisch aus dem Kolben dazu in ein Becherglas und setzen erst das Wasser und dann die Lösung hinzu. Wir beobachten, wie sich auf dem Gemisch eine bräunliche Flüssigkeit abscheidet, die einen eigentümlichen Geruch besitzt. Es ist unreines Anilin, das wir durch vorsichtiges Abgießen trennen können.

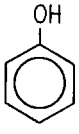
Besser, aber umständlicher ist es, das Anilin durch Destillation mit Wasserdampf (siehe Abschn. 8.3.2.) abzuscheiden.

Vorsicht, Anilin ist ein Gift der Abteilung 2, das wir nur unter Verschluß und als Gift gekennzeichnet aufbewahren dürfen. Beim Umgang hüten wir uns vor dem Einatmen der Dämpfe. Am besten ist es, gleich die in Abschn. 8.3.1. beschriebenen Versuche anzuschließen und nur eine verdünnte Lösung von Anilin in Brennspiritus als Reagens aufzuheben.

Anilin hat als Ausgangsstoff für die Herstellung von Anilinfarben, den ersten künstlichen organischen Farbstoffen, eine symbolische Bedeutung erlangt. Bereits Runge entdeckte den ersten Anilinfarbstoff, der noch heute als Nachweisreaktion für Anilin dient.

Einige Tropfen Anilin werden mit 10 ml Wasser vermengt und eine wäßrige, filtrierte Lösung von Chlorkalk hinzugegeben. Die kräftige Violettfärbung ist auf einen Farbstoff zurückzuführen, dessen komplizierte Struktur selbst den Chemikern des 20. Jahrhunderts erhebliches Kopfzerbrechen bereitet hat. Heute werden die meisten Farbstoffe allerdings nicht aus Anilin, sondern aus anderen Verbindungen gewonnen.

Von weiteren Benzenabkömmlingen wollen wir hier nur noch Phenol, Toluol und Naphthalin erwähnen. Phenol- oder Hydroxybenzen, das gleichfalls von Runge im Steinkohlenteer entdeckt wurde, ist eine aromatische Verbindung mit einer Hydroxylgruppe und damit den Alkanolen verwandt. Phenol reagiert jedoch im Unterschied zu den aliphatischen Alkanolen schwach sauer und vereinigt sich mit Alkalien leicht unter Bildung von Phenolaten. Man kann es daher in Laugen lösen. Wir haben Phenol und die verwandten Kresole bereits bei der Verschwelung von Holz und Braunkohle erhalten. Wir können es nachweisen, indem wir zu den Teerauszügen und Schwelwässern etwas Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzugeben. Phenol und verwandte Stoffe liefern dabei eine blaue bis blauviolette Farbreaktion. Bei den Teerextrakten kann die Färbung jedoch durch braune Trübungen verdeckt werden.



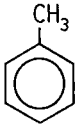

Hydroxybenzen (Phenol)

Phenol ist in reinem Zustand ein fester Stoff, der bei 40,8 °C schmilzt und bei 182,2 °C siedet. Es wird von zwölf Teilen Wasser bei 16 °C gelöst, und die Lösung rötet Lackmus (nachprüfen!). Umgekehrt löst auch Phenol etwas Wasser und wird dabei flüssig, wenn es nur 5% Wasser aufgenom-

men hat! Wenn wir zu festem Phenol Wasser hinzufügen, so erhalten wir zunächst eine flüssige Lösung von Wasser in Phenol und darüber bei weiterer Wasserzugabe eine Lösung von Phenol in Wasser.

Durch die Entwicklung der Kunststoffindustrie ist Phenol zu einem sehr wichtigen organisch-chemischen Zwischenprodukt geworden. Die Weltproduktion dürfte heute schon fast 200 000 t pro Jahr erreichen. In der DDR werden bedeutende Mengen an Phenol durch Verschwelung der Braunkohle gewonnen. Daneben wird Phenol in zunehmendem Maße synthetisch erzeugt.

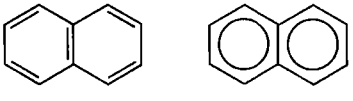
Durch Anlagerung von 2 oder 3 OH-Gruppen an den Benzenkern entstehen mehrwertige Phenole. Sie besitzen stark reduzierende Eigenschaften und werden – wie z. B. das Hydrochinon – in der Fotografie als Entwickler benutzt. Das dreiwertige Phenol Pyrogallol bindet sogar begierig den Luftsauerstoff.



Methylbenzen (Toluol)

Toluol geht aus Benzen durch Anlagerung einer Methylgruppe hervor. Es ist eine Flüssigkeit, die ähnliche Eigenschaften wie das Benzen besitzt und als Lösungsmittel sowie zur Sprengstoffabrikation dient. Durch Anlagerung von drei Nitrogruppen geht es in Trinitrotoluol über, das einer der kräftigsten Sprengstoffe ist und in der Militärtechnik für Minen, Bomben und Raketenköpfe eingesetzt wird. Auch die bei der Verschwelung in reichem Maße entstehenden Kresole sind Toluolabkömmlinge, die eine OH-Gruppe enthalten. Sie entsprechen damit dem Phenol.

Naphthalin erwähnen wir, weil es den einfachsten Vertreter eines Kohlenwasserstoffs mit mehreren Ringen darstellt. Die beiden Kohlenstoffringe haben 2 Kohlenstoffatome gemeinsam. Derartige Systeme werden als »kondensierte aromatische Verbindungen« bezeichnet.


Naphthalin

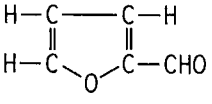
Naphthalin ist zu fast 6% im Steinkohlenteer enthalten. Es bildet glänzende Kristallplättchen, die bei 80 °C schmelzen und bei 218 °C sieden. Trotzdem ist Naphthalin schon bei normaler Temperatur sehr flüchtig. Wenn wir einige Naphthalinkriställchen einige Tage an die Luft legen, so werden sie zusehends kleiner und erfüllen die Luft mit einem durchdringenden Naphthalingeruch. Aus Naphthalin bestanden früher die meisten Mottenvertilgungsmittel. Heute wird Naphthalin bei der Mottenbekämpfung in zunehmendem Maße durch weniger aufdringlich duftende Stoffe ersetzt.

Aus Naphthalin wird großtechnisch die Phthalsäure hergestellt. Sie ist ein wichtiges Ausgangsprodukt für wertvolle Farbstoffe. Wir werden später einige dieser Farbstoffe selbst herstellen.

### 6.5.3. Wir gewinnen Furfural aus Kleie

Schließlich wollen wir noch ein Beispiel für eine heterocyclische Verbindung bringen. Allgemein versteht man in der Chemie unter Heterocyclen Stoffe, die im Ring nicht nur Kohlenstoff, sondern auch ein oder mehrere Atome Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder ein anderes Element enthalten. Zu dieser außerordentlich umfangreichen Verbindungsgruppe gehören wichtige Naturstoffe, wie z. B. Indigo, Morphium oder einige Bausteine der Aminosäuren.

Als Beispiel einer heterocyclischen Verbindung wollen wir das Furfural betrachten. Aus der Formel geht hervor, daß Furfural einen fünfgliedrigen Ring aus 4 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom enthält. Die Seitenkette verrät uns, daß Furfural ein heterocyclisches Alkanal ist.



Furfural

50 g Kleie werden in einem Glaskolben (Erlenmeyer- oder Rundkolben) mit 150 ml 10- bis 15%iger Schwefelsäure verrührt. Aus dem Kolben destillieren wir nun etwa 100 ml Flüssigkeit ab. Darin ist etwa 1 g Furfural gelöst. Zur Abtrennung müßten wir das Destil-

lat mit Ether oder Tetrachlormethan ausschütteln und das organische Lösungsmittel verdampfen. Wir wollen uns jedoch mit zwei einfachen Nachweisreaktionen begnügen.

Zu einem Teil der Lösung geben wir einige Tropfen Salzsäure und etwas Anilin. Bereits in der Kälte tritt eine lebhafte Rotfärbung auf. In einem weiteren Versuch fügen wir zu der Lösung wiederum Salzsäure und einige Körnchen Phloroglucin (ein zweiwertiges Phenol). Beim Kochen tritt eine kirschrote Färbung auf.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefern bestimmte Zuckerarten mit 5 Kohlenstoffatomen je Molekül (z. B. $C_5H_{10}O_5$) – die Pentosen – Furfural. Pentosen kommen in Kleie, Stroh und anderen Materialien vor und können auf die beschriebene Art nachgewiesen werden.

## 6.6. Organische Chemikalien aus Gärungsprodukten

Im Kreislauf der Stoffe in der Natur werden die komplizierten organischen Verbindungen abgestorbener Pflanzen und Tiere hauptsächlich durch die Tätigkeit von Bakterien, Hefe- und Schimmelpilzen abgebaut. Wenn dabei auch Eiweißstoffe zerlegt werden, spricht man von Fäulnis bzw. Verwesung, je nachdem, ob der Vorgang bei weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff oder unter Luftzutritt erfolgt. Die in Abschnitt 6.1.2. behandelte Gewinnung von Biogas ist demnach der Fäulnis zuzuordnen. Falls dagegen vorwiegend Kohlehydrate, also Zucker, Stärke oder Cellulose, abgebaut werden, haben wir es mit Gärung zu tun. Die bereits gestreifte alkoholische Gärung kommt durch Hefepilze zustande und verläuft in Abwesenheit von Luftsauerstoff oder, wie man dies nennt, anaerob. Andererseits wird die Essigsäuregärung durch verschiedenartige Bakterien hervorgerufen, und sie geht oxydativ aerob, d. h. in Gegenwart und unter Verbrauch von Luftsauerstoff, vor sich.

Weitere Beispiele anaerober Gärvorgänge bilden die von Bakterien und anderen Mikroorganismen bewirkte Milchsäuregärung sowie die von den anderen Bakterien ausgelöste Buttersäuregärung, in deren Verlauf Zuckerarten zu den genannten Säuren abgebaut werden. Schimmelpilze verschiedener Penicillium- und Aspercillusarten bewirken die oxydativ aerobe Zitronensäuregärung, in deren Ergebnis aus Kohlehydraten unter Beteiligung von Luftsauerstoff Zitronensäure, Oxalsäure und Gluconsäure gebildet werden.

Seit langem werden diese Gärprozesse industriell genutzt, um organische Verbindungen wie Zitronen-, Butter- und Milchsäure in größerem Umfang aus verzuckerter Stärke, Molke oder verschiedenen Abfallprodukten der Pflanzenverarbeitung herzustellen. Durch Auswahl geeigneter Bakterien- oder Pilzarten und gezielte Beeinflussung der Prozesse lernte man es auch, den Ablauf der Gärung so zu beeinflussen, daß andere Stoffe als Haupt- oder Nebenprodukt gebildet werden. So entsteht bei der alkoholischen Gärung anstelle von Ethanol verstärkt Glycerol und Ethanal, wenn der Gärflüssigkeit Natriumsulfit $Na_2SO_3$ und Natriumhydrogensulfit $NaHSO_3$ zugesetzt werden. Während der vom Imperialismus ausgelösten Weltkriege wurden auf diese Weise große Mengen von Glycerol hergestellt und für die Weiterverarbeitung zu dem Sprengstoff Glyceroltrinitrat (»Nitroglycerin«) verwendet.

Die Buttersäuregärung läßt sich durch Wahl der Mikroorganismen und der Versuchsbedingungen so abwandeln, daß außer Buttersäure auch Essigsäure, Butanol, Isopropanol, Isobutanol und Aceton technisch gewonnen werden können.

Die Nutzung biochemischer Vorgänge zur Herstellung von Stoffen ist das Ergebnis einer engen Zusammenarbeit von Biologen und Chemikern. Ihren Höhepunkt hat diese Technik in der Abtrennung und Gewinnung von bakterientötenden Stoffwechselprodukten der Gärungspilze gefunden, die als Antibiotika wie Penicillin, Streptomycin u. a. heute zu den wichtigsten Arzneimitteln gehören. Andererseits kann unter den Bedingungen steigender Kosten für Erdöl erwartet werden, daß auch die Erzeugung von einfachen organischen Verbindungen aus Abfällen der Pflanzenproduktion weiter an Bedeutung gewinnen wird. Speziell für Entwicklungsländer mit günstigen territorialen und klimatischen Voraussetzungen erscheint sogar die Produktion organisch-chemischer Grund-

stoffe in größerem Maßstab auf diese Weise denkbar.

Wir wollen im folgenden einige einfache Gärprozesse studieren und dabei ein paar Chemikalien gewinnen, die wir für andere Versuche einsetzen können.

### 6.6.1. Gewinnung und Zerlegung von Milchsäure

Milchsäure bildet ein einfaches Beispiel einer organischen Verbindung mit zwei funktionellen Gruppen. Sie leitet sich vom Propan ab und besitzt die Formel

$CH_3—CH(OH)—COOH$.

Es handelt sich demnach um eine Propansäure, bei der am mittleren Kohlenstoffatom eine Hydroxy- oder Alkoholgruppe substituiert ist. Die genaue chemische Bezeichnung lautet α-Hydroxypropansäure, wobei der griechische Buchstabe α die Stellung der OH-Gruppe am mittleren Kohlenstoffatom charakterisiert. Da dieses Kohlenstoffatom an vier verschiedene Nachbarn gebunden ist, kann Milchsäure in zwei optischen Isomeren auftreten, die linear polarisiertes Licht unterschiedlich beeinflussen, indem die Schwingungsebene beim Durchtritt von Lichtstrahlen durch Lösungen nach rechts bzw. nach links gedreht wird.

In der Natur spielt Milchsäure als Stoffwechselprodukt von Pflanzen und Tieren eine wichtige Rolle. Ihr Auftreten bei der Gärung beruht auf der Spaltung von Zuckermolekülen durch Fermente von Bakterien und anderen Mikroorganismen entsprechend der summarischen Gleichung

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ CH_3—CH(OH)—COOH$.

In saurer Milch entsteht sie aus dem Milchzucker; sie kann sich aber ebenso aus anderen Zuckerarten mit 6 Kohlenstoffatomen im Molekül (Hexosen) bilden. Auf diese Weise ist ihr Vorkommen im Sauerkraut, in sauren Gurken und vielen anderen absichtlich oder ungewollt »sauer gewordenen« Lebensmitteln zu erklären.

Zu ihrer Gewinnung gehen wir am besten von saurer Milch aus, die im Haushalt zu Speisequark aufbereitet wird. Beim Abseihen des Quarks fällt saure Molke an, die außer Milchsäure meist noch unvergorenen Milchzucker, die Mineralstoffe der Milch sowie Reste von Eiweiß (Casein) und Butterfett enthält. Etwa 1 l dieser Molke neutralisieren wir durch portionsweise Zugabe von Calciumcarbonat (Schlämmkreide) unter ständigem Rühren. Es entweicht Kohlendioxid, während sich das Calcium mit der Milchsäure zu einem löslichen Salz (Calciumlactat) verbindet. Übrigens war ein Teil der Milchsäure der Molke bereits vorher an Calcium aus den mineralischen Bestandteilen der Milch gebunden. Sobald wir mit Lackmuspapier eine annähernd neutrale Reaktion erhalten, unterbrechen wir die Kalkzugabe und lassen die Lösung noch einige Tage an einem warmen Ort zugedeckt (15 bis 30 °C) stehen. Sinn dieser Maßnahme ist es, auch den restlichen Milchzucker zu vergären, denn ohne Neutralisation kommt der Gärvorgang durch den Einfluß der schon gebildeten Säure vorzeitig zum Stillstand. Wir setzen noch mehrfach kleine Mengen $CaCO_3$ bis zur Neutralisation zu. Wenn sich danach im Verlaufe eines Tages keine weitere Säure mehr bildet, was wir an der gleichbleibenden Lackmusreaktion erkennen, ist der Milchzucker vollständig vergoren. Nun filtrieren wir die Lösung, oder wir seihen sie durch ein Tuch. Danach setzen wir solange verdünnte Schwefelsäure (Vorsicht, ätzend!) hinzu, bis kein Niederschlag von Calciumsulfat (Gips) mehr ausfällt. Wir lassen einige Zeit absetzen und gießen die darüberstehende Flüssigkeit nochmals durch einen Filter. Die so erhaltene Lösung enthält neben der freien Milchsäure, die wir durch Umsetzung ihres Calciumsalzes mit Schwefelsäure freigesetzt haben, noch beträchtliche Mengen von Mineralsalzen der Milch sowie Reste organischer Bestandteile. Bei 1 l Molke können wir mit etwa 40 g Milchsäure und 1 bis 3 g restlichen Mineralsalzen rechnen.

Wir verzichten auf die Trennung und dampfen die Lösung in einer Porzellan- oder Glas-Abdampfschale in mehreren Portionen unter vorsichtigem Erwärmen und ständigem Rühren langsam ein. Das setzen wir fort, bis ungefähr 70 ml eines dünnen Milchsäuresirups übrig sind.

Mit Proben von je 2 ml dieses Sirups führen wir die folgenden kleinen Versuche durch:

— In einem kleinen Becherglas verdünnen

wir mit 3 ml Wasser und setzen vorsichtig Wasserstoffperoxidlösung (5- oder 10%ig) hinzu. Wir bemerken den stechenden Geruch von Ethanal, da Milchsäure gemäß

$$CH_3—CH(OH)—COOH + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3—CHO + CO_2 + H_2O$$

leicht zu Ethanal und Kohlendioxid oxydiert wird. (Nötigenfalls im Freien oder unter dem Abzug etwas erwärmen. Vorsicht! Ethanal ist Gift der Abteilung 2!)

GIFT

– Eine andere Probe geben wir in ein Reagenzglas, das mit einem durchbohrten Stopfen und einem gewinkelten Glasrohr verschlossen wird. Wir spannen in ein Stativ ein und tauchen das freie Ende des Rohres in ein zweites mit Wasser halb gefülltes Reagenzglas ein. Nun wird die Milchsäureprobe mit dem Bunsenbrenner scharf erwärmt, wobei zunächst das Wasser verdampft und schließlich Zersetzung eintritt. Dabei entweichen Dämpfe, die sich großenteils in Wasser lösen, aber auch durch ihren stechenden Geruch bemerkt werden (Vorsicht: Dämpfe nicht längere Zeit einatmen; für Abzug sorgen!). Mit Indikatoren stellen wir eine saure Reaktion des Wassers fest. Sie wird durch Ameisensäure hervorgerufen, die außer Ethanal durch Zersetzung der Milchsäure entstanden ist:

$$CH_3—CH(OH)—COOH \rightarrow$$

Milchsäure

$$CH_3—CHO + HCOOH$$

Ethanal Methansäure

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Zersetzung schon bei tieferen Temperaturen eingeleitet. Wir wollen dies benutzen, um aus dem Rest des Milchsäuresirups präparativ Ameisensäure und Ethanal herzustellen.

GIFT

Vorsicht: Beide Stoffe sind Gifte, vgl. Abschn. 6.3.3. und 6.3.6.! Wir bauen dazu die in Abb. 6.8. dargestellte Apparatur auf. Der Erlenmeyerkolben von 250 ml Inhalt wird in der gezeigten Weise auf einem Dreifuß mit Drahtnetz aufgestellt und an einem Stativ befestigt. Wir verschließen mit einem durchbohrten Gummistopfen, in den ein gewinkeltes Stück Glasrohr eingeschlossen ist. Das andere Ende verbinden wir mit einem Liebigkühler. Als Vorlagen folgen aufeinander zwei große Reagenzgläser oder kleine Erlenmeyerkolben. Die erste Vorlage wird durch Eintauchen in Wasser von etwa 30 °C gekühlt, während die zweite in eine Kühlmischung aus zerkleinertem Eis oder Schnee mit je 30 g Kochsalz auf 100 g Eis eintaucht.

Nun geben wir 50 ml Milchsäuresirup in den geöffneten Kolben und fügen langsam 76 ml 25%ige Schwefelsäure hinzu (Vorsicht!). Danach wird der Stopfen aufgesetzt und die Kühlung in Betrieb genommen. Wir erwärmen nun allmählich mit der zunächst kleinen und dann größeren Bunsenflamme. Die Flüssigkeit beginnt bei etwa 130 °C zu sieden, wobei gleichzeitig eine Zersetzung der Milchsäure eintritt. In der ersten Vorlage sammeln sich vorwiegend Ameisensäure und etwas abdestilliertes Wasser, während das sehr flüchtige Ethanal zum überwiegenden Teil erst in der Kältemischung kondensiert. Da trotzdem noch giftige Dämpfe entweichen können, muß der Versuch unter dem Abzug oder im Freien ausgeführt werden!

Wir brechen ab, wenn sich in der ersten Vorlage etwa 25 ml Flüssigkeit gesammelt haben. Danach lassen wir langsam abkühlen, bevor die Apparatur geöffnet wird. Die Ameisensäure, die mit Wasser und etwas gelöstem Ethanal verunreinigt ist, können wir als Chemikal aufbewahren, während das Ethanal wegen seiner Flüchtigkeit sogleich für die in Abschn. 6.3.6. beschriebenen Versuche verbraucht werden muß.

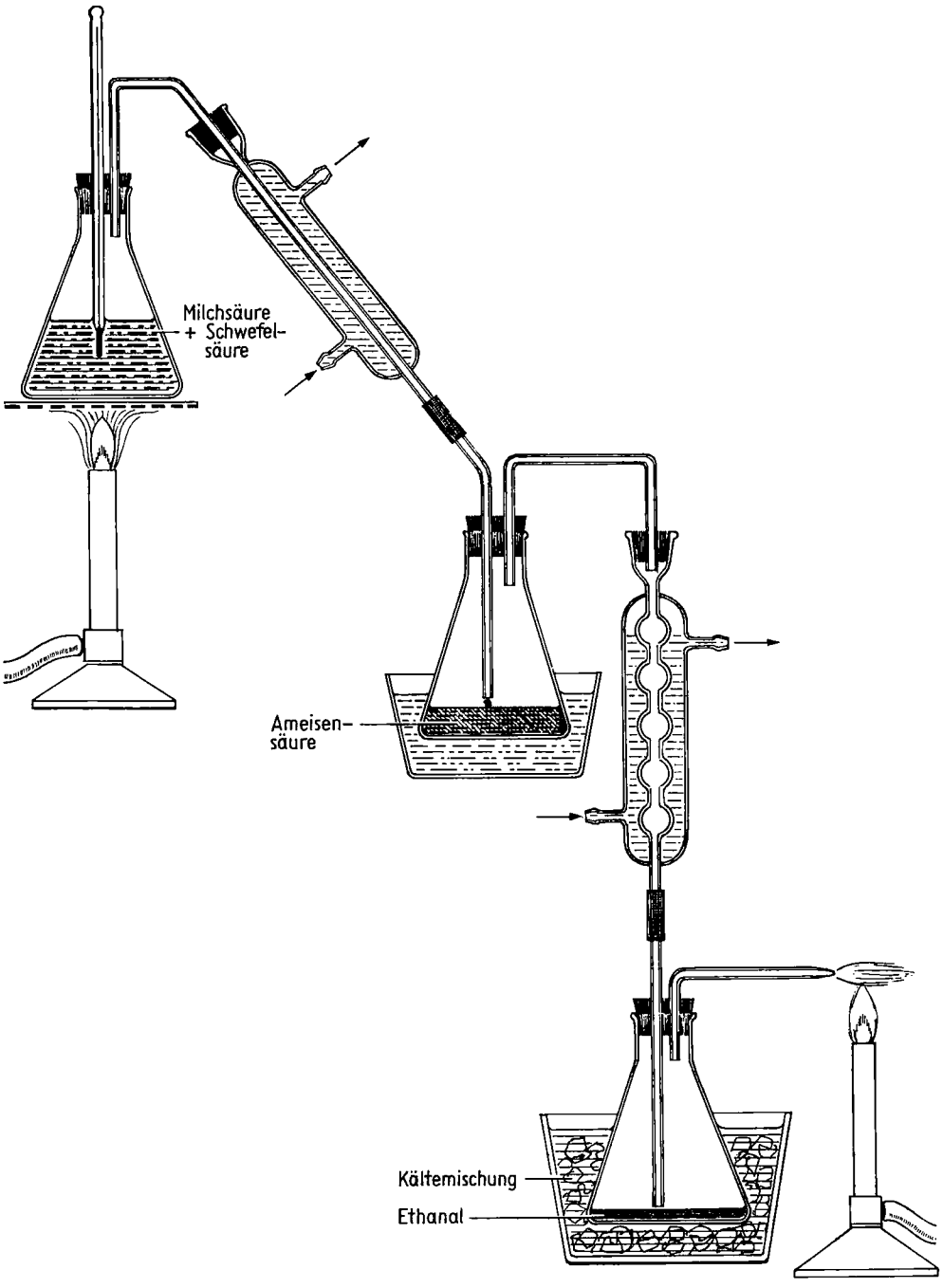
### 6.6.2. Buttersäuregärung

Buttersäure oder Butansäure gehört mit der Essigsäure zu den gesättigten Carbonsäuren oder Fettsäuren. Die Formel lautet

$$CH_3—CH_2—CH_2—COOH.$$

Sie kommt im Johannisbrot sowie als Ester in der Butter vor, wo sie beim Ranzigwerden freigesetzt wird. Auch im Schweiß ist Buttersäure enthalten. Charakteristisch ist der unangenehme, ranzige Geruch. Reine Buttersäure siedet unzersetzt bei 164 °C.

Um Buttersäure durch Gärung herzustellen, lösen wir 50 g Zucker (Rohrzucker) in 300 ml Wasser und fügen unter Rühren 1 g Weinsäure (notfalls ein halbes Glas herben Wein), etwa 50 ml saure Milch, einige Bröckchen von sehr altem, fauligem Käse sowie eine Messerspitze Calciumcarbonat (Schlämmkreide) hinzu. Die Säuren und der Kalk dienen zur Einstellung eines günstigen




6.8. Zersetzung von Milchsäure

pH-Wertes, während der Käse und die Milch sowohl die Impfbakterien als auch die für ihr Gedeihen benötigten Nährstoffe und Salze liefern.

Diese interessante Mischung füllen wir in einen Erlenmeyerkolben von 500 ml Inhalt, den wir mit einem durchbohrten Stopfen und einem wassergefüllten Gärröhrchen verschließen. Das Gefäß muß nun etwa eine Woche lang an einem möglichst warmen Ort aufbewahrt werden. Am günstigsten sind Temperaturen um 30 °C. Täglich wird geöffnet und eine weitere Prise Schlämmkreide zugesetzt, die sich mit der gebildeten Buttersäure unter Kohlensäureentwicklung verbindet, wobei das Calciumsalz der Buttersäure (Calciumbutanat) gebildet wird.

Nach reichlich einer Woche – bei niedrigeren Temperaturen müssen wir erheblich länger warten – wird die Mischung ausgegossen und durch ein Tuch geseiht. Die Lösung soll dabei so kalt wie möglich sein, da sich das Calciumsalz der Buttersäure in kaltem Wasser besser löst als in warmem, im Gegensatz zu dem üblichen Verhalten. Wir spülen auf dem Tuch sogar noch mit Eiswasser nach, um restliches Salz aus dem Rückstand aufzunehmen. Die durchgelaufene Flüssigkeit, die neben dem Calciumsalz der Buttersäure auch nicht verbrauchten Zucker, verschiedene Verunreinigungen sowie kleine Mengen von gleichfalls durch die Gärung gebildeten anderen Stoffen (Butanol, Isobutanol, Aceton) enthält, wird erwärmt und so lange eingedampft, bis in der heißen Lösung rund 15 g des Calciumsalzes ausgefallen sind. Wegen der besonderen Löslichkeitsverhältnisse handelt es sich dabei um einigermaßen reines Buttersäuresalz (Calciumbutanat), das wir durch Filtrieren der heißen Lösung abtrennen und trocknen.

Zur Freisetzung der Säure zerlegen wir das Calciumbutanat mit verdünnter Schwefelsäure. Über dem ausfallenden Calciumsulfat erhalten wir eine wäßrige Schicht, auf der wiederum die Buttersäure als bräunliche (weil verunreinigte) Flüssigkeit schwimmt. Wir saugen oder heben vorsichtig ab und bewahren die ranzig duftende Säure gut verschlossen in einer kleinen Flasche auf. Wir verwenden sie zur Herstellung der im Abschn. 8.3.2. behandelten Ester, die sehr viel angenehmer riechen als die Ausgangssubstanzen.

Wer an Gärungsversuchen interessiert ist und einige Erfahrungen im selbständigen Experimentieren hat, kann auch versuchen, Butanol im Gemisch mit Aceton und Isobutanol sowie Isopropanol zu erhalten. Unter sonst ähnlichen Bedingungen muß man dazu die Kalkzugaben stark vermindern oder ganz unterlassen und die Temperatur möglichst um 35 °C halten. Wenn man dann noch die richtigen Bakterienstämme erwischt hat, bildet sich zu einem erheblichen Bruchteil Butanol im Gemisch mit Wasser und den genannten anderen Stoffen. Da Butanol erst bei 118 °C siedet, kann es nicht durch Abdestillieren aus dem wäßrigen Filtrat getrennt werden. Man muß vielmehr mit wenig Tetra ausschütteln und das organische Lösungsmittel im Freien (Vorsicht: Tetrachlorkohlenstoff ist Gift der Abteilung 2!) verdunsten lassen. Das zurückbleibende Butanol kann gleichfalls für die Esterbereitung eingesetzt werden.

## 6.7. Elementnachweis in organischen Stoffen

Die meisten organisch-chemischen Verbindungen bestehen vorwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff; Kohlenwasserstoffe enthalten sogar nur diese beiden Elemente. In den übrigen organischen Verbindungen, von denen wir eine kleine Auswahl behandelt haben, finden sich noch ein oder mehrere andere Elemente, am häufigsten Sauerstoff, Halogene (Chlor, Brom, Iod), Stickstoff und Schwefel.

Die nachstehenden einfachen Reaktionen ermöglichen in vielen Fällen einen qualitativen Nachweis von Stickstoff, Halogen und Schwefel. Wir studieren die Anleitungen gründlich und führen die Proben mit kleinen Mengen organischer Chemikalien, Arzneimittelresten, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Textilfasern oder Plasten durch.

### 6.7.1. Prüfung auf Stickstoff

Zur Prüfung auf Stickstoff erhitzen wir eine kleine Menge der Probe in einem Reagenzglas mit einem Überschuß von Natronkalk.

(Notfalls etwas trockenes Ätznatron mit gebranntem Kalk mischen; Vorsicht, ätzend!) Wir achten darauf, daß im oberen Teil des Gläschens keine Reste des Natronkalks haften. Wir verschließen das Glas mit einem losen Wattepfropfen, auf den ein angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier gelegt wird. Über der kleinen Bunsenflamme erhitzen wir erst schwach, dann stärker. Eine Blaufärbung des Indikatorpapiers zeigt Stickstoff an. Das beruht darauf, daß organisch gebundener Stickstoff durch Erhitzen mit Natronkalk oder konzentrierter Schwefelsäure häufig in Ammoniak umgewandelt wird.

### 6.7.2. Nachweis von Halogen

Halogen läßt sich in organischen Verbindungen in vielen Fällen durch die Beilsteinprobe erkennen. Wir befestigen in der Öse eines starken, blanken Kupferdrahtes eine sehr kleine poröse Tonscherbe (etwa ein Siedesteinchen aus Ton). Wir glühen nun in der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners, bis eine anfängliche Grünfärbung verschwindet. Danach tauchen wir die Öse in die zu prüfende Flüssigkeit oder bestreuen sie mit der festen Probe. Bringen wir den Draht nun erneut in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so wird das Vorhandensein von Halogen durch eine grüne (Iod) oder bläulichgrüne (Chlor, Brom) Flammenfärbung angezeigt. Die Probe ist allerdings so empfindlich, daß Halogen häufig noch nachgewiesen wird, wenn es in dem untersuchten Stoff nur als Verunreinigung vorliegt. Einige Verbindungen (Ameisensäure, Benzoesäure und verschiedene anorganische Stoffe) stören die Reaktion, weil sie die Flamme ebenfalls grün färben.

### 6.7.3. Prüfung auf Schwefel

Schwefel wird gewöhnlich durch Glühen mit metallischem Natrium in Sulfid übergeführt, das dann mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen wird. Wir wählen einen anderen Weg, um das schwer erhältliche und gefährliche Natrium zu umgehen.

Eine Messerspitze der Probe wird in einer kleinen Porzellanschale mit wenig konzentrierter oder — besser — rauchender Salpetersäure übergossen. Nun wird die Säure unter dem Abzug oder im Freien durch kräftiges Erhitzen »abgeraucht«. (Vorsicht, giftige braune Dämpfe!) Wir übergießen den Rückstand nochmals mit Salpetersäure und rauchen wiederum ab. Der Rückstand wird nun in Wasser gelöst und die Lösung gegebenenfalls filtriert. Mit Bariumchloridlösung bildet sich ein Niederschlag von unlöslichem Bariumsulfat, wenn in der Probe Schwefel zugegen war.

GIFT

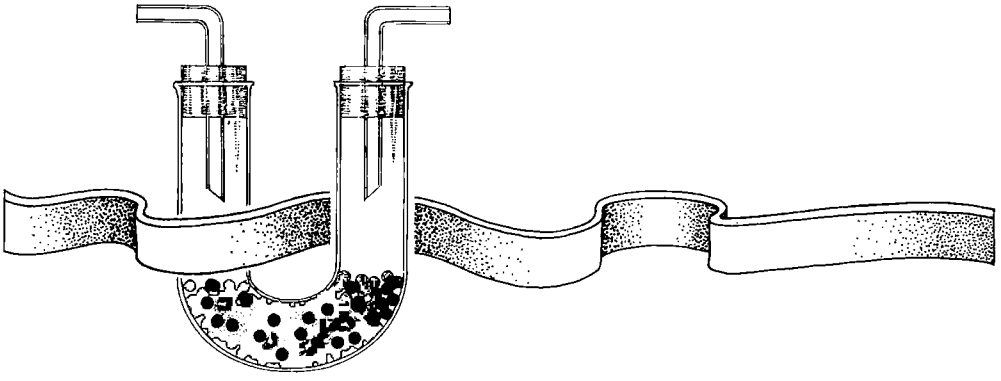
### 6.7.4. Elementaranalyse

Sauerstoff läßt sich in organischen Verbindungen nur indirekt erfassen, wenn der Gehalt an den anderen Elementen quantitativ bestimmt worden ist. Die quantitative Analyse der Kohlenstoffverbindungen — meist »Elementaranalyse« genannt — wurde von Liebig begründet und seither zu höchster Vollkommenheit entwickelt. Heute ist es möglich, den genauen prozentualen Gehalt an den verschiedenen Elementen zu bestimmen, wenn nur 1 mg des Stoffes zur Verfügung steht. So konnte auch die Zusammensetzung sehr seltener Naturstoffe (Hormone, Wuchsstoffe, Schmetterlingsfarbstoffe) ermittelt werden. Aus der Zusammensetzung erhält man die Summenformel, wenn außerdem, beispielsweise aus der Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen, die relative Molekülmasse bestimmt wird. Schließlich ist es das Ziel des organischen Chemikers, die genaue Strukturformel oder »Konstitution« aufzuklären. Dazu muß er die chemischen Eigenschaften des unbekannten Stoffes gründlich studieren. Hierzu gehören das Verhalten gegen Reagenzien, die Untersuchung verschiedenartiger Abbau-, Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte usw. Häufig sind jahrelange Bemühungen nötig, bevor die Strukturformel einer komplizierten Verbindung sichergestellt ist. Auch heute sind noch bei weitem nicht die Strukturformeln aller bekannten Kohlenstoffverbindungen ermittelt worden.

In den letzten Jahren gab es vor allem bei der Aufklärung der hochkomplizierten Struk-

turen der Eiweißstoffe und der für die Übertragung der Erbinformationen und der Reproduktion der Eiweißstoffe wichtigen Nucleinsäuren Fortschritte. Selbst von dem kompliziert aufgebauten Eiweiß Insulin, dessen Mangel bekanntlich die Zuckerkrankheit bewirkt, konnte die Struktur genau ermittelt werden, und inzwischen ist sogar die Vollsynthese geglückt. Die Aufklärung der genauen Anordnung der Aminobasen in den Riesenmolekülen der Desoxyribonucleinsäure (DNS) ermöglicht ein zunehmendes Erkennen des Mechanismus der Erbinformationen. Damit schließt sich die Lücke zwischen organischer Chemie und Biologie der Zelle, denn mit Hilfe der Molekularbiologie wird es sicher künftig möglich sein, Erbeigenschaften biologischer Systeme gezielt zu verändern. Setzen wir uns an der Seite aller friedliebenden und fortschrittlichen Menschen dafür ein, daß mit diesen neuen Möglichkeiten der Wissenschaft kein Mißbrauch getrieben wird!

# 7. Werkstoffe nach Maß



## 7.1. Kunststoff gestern, heute und morgen

Die Geschichte der Metalle läßt sich weit zurückverfolgen. Reines Kupfer war schon den alten Ägyptern bekannt. Eisen- und Stahlgeräte wurden in Ägypten, China, Indien, Babylonien und Assyrien bereits vor 4000 Jahren hergestellt.

Die Geschichte der Kunststoffe hingegen ist erst reichlich 100 Jahre alt. In größerem Umfang werden Kunststoffe erst seit 50 Jahren produziert. Der Begriff Kunststoffe läßt sich sehr weit fassen, und letztendlich gehören auch Glas und Porzellan als Kunststoffe aus dem anorganischen Bereich dazu. Die Einteilung dieser Vielzahl von Stoffen wird nach recht unterschiedlichen Prinzipien gehandhabt; auch international ist es noch zu keiner Einigung gekommen. Wir wollen im folgenden so verfahren, daß wir einteilen in Plaste, Elaste, Fasern und Silicone.

Als die ersten Kunststoffe hergestellt und erprobt wurden, geschah das, um Stoffe zu entwickeln, die den Naturstoffen weitgehend ähnlich sein sollten, um diese schließlich teilweise oder ganz zu ersetzen. Notwendig wurde diese Entwicklung, weil die Produktion von Elfenbein, Horn und Harzen, aber auch von Kautschuk und Leder dem steigenden Bedarf nicht mehr gerecht werden konnte. Erst recht in Notzeiten griff man oft zum »Ersatz«. So erschienen im ersten Weltkrieg Gewebe aus Papier auf dem Markt, die ein äußerst minderwertiger Ersatz für Woll- und Baumwollprodukte waren. Auch die Tonseife im zweiten Weltkrieg war ein Ersatzstoff. In solchen Zeiten mußten auch Kunststoffe Ersatzdienste leisten. Aus der Not heraus und unter dem Zwang der Zeit stehend, griff man häufig zu ungeeigneten Typen und zu solchen, die noch nicht genügend ausgereift und erprobt waren, was den Ruf der Kunststoffe oft schädigte.

Viele Kunststoffe haben inzwischen traditionelle Werkstoffe aus dem Maschinen- und Apparatebau verdrängt. Einen modernen Haushalt ohne Plaste könnten wir uns überhaupt nicht mehr vorstellen, und die großen Fortschritte auf dem Gebiet der Feinmechanik, Optik und Elektronik wären ohne Kunststoffe nicht möglich gewesen.

Natürlich gibt es auch unter den Kunststoffen keinen Idealwerkstoff. Bei ihrem Einsatz gilt es, Vor- und Nachteile gut gegeneinander abzuwägen. Plaste z. B. haben im Vergleich zu Metallen den Vorteil, daß ihre Eigenschaften in gewissen Grenzen leichter beeinflußbar sind und sie damit den Erfordernissen der Praxis schneller und besser angepaßt werden können. Dabei nutzt man stets die enge Wechselwirkung zwischen Struktur und Eigenschaften von Stoffen.

Vorteilhaft ist bei vielen Plasten die geringe Dichte, die Geruchs- und Geschmacksfreiheit, die gute Korrosionsbeständigkeit, ihre Säuren- und Laugenfestigkeit, ihre leichte spangebende und spanlose Verformbarkeit, die meist ausgezeichnete Färbbarkeit, das gute Isolationsvermögen gegen elektrischen Strom und gegen Wärme. Diesen vielen Vorteilen steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Dazu gehören unter anderem die geringe Wärmebeständigkeit und Festigkeit mancher Plaste sowie ihre Brennbarkeit.

Die Skeptiker aber, die den Kunststoffen keinen vorderen Platz unter den Werkstoffen einräumen wollten, sind inzwischen durch die Praxis belehrt worden. Zwei Beispiele sollen für viele stehen.

– Siliciumorganische Verbindungen erregten schon im vorigen Jahrhundert das Interesse einiger Chemiker. Heute stellen wir auf Siliciumbasis Öle, Lacke, Harze und Kautschuk her. So nutzen wir beispielsweise die geringe Temperaturabhängigkeit der Siliconöle. Die Zähigkeit eines Methylsiliconöls ändert sich bei einem Absinken der Temperatur von 100 °C auf – 40 °C um etwa 600 Einheiten.

Bei einem herkömmlichen Mineralöl würde sich unter gleichen Bedingungen die Viskosität um 200 000 Einheiten ändern. Siliconöle werden deshalb gern als Druck- und Hydraulikflüssigkeiten, als Brems- und Dämpfungsflüssigkeiten, in Manometern, als Wärmeüberträger, für Flüssigkeitskupplungen und -federn eingesetzt. Unter normalen Bedingungen sind sie hervorragende Schmiermittel, während bei höherer Belastung und bei gleitender Reibung ihre Schmiereigenschaften schlechter werden. Das ist natürlich ein Negativum, was sich aber größtenteils beseitigen läßt unter der Beachtung jenes Prinzips, daß mit der Änderung der Zusammensetzung einer Verbindung auch veränderte Eigenschaften auftreten. Ersetzt man nämlich in dem Siliconölmolekül Methylgruppen durch Phenylgruppen, so werden die Schmiereigenschaften wieder wesentlich verbessert. Allerdings geht dabei teilweise die geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität verloren. Die Positivierung einer Eigenschaft zieht den teilweisen Verlust einer anderen positiven Eigenschaft nach sich.

– Lagerschalen, wie sie beispielsweise bei Landwirtschaftsmaschinen, Schiffsschraubenwellen, Walzstraßen oder bei Schienenfahrzeugen anzutreffen sind, lassen sich heute weitgehend aus Phenoplasten fertigen. Früher war dafür Bronze oder Hartblei erforderlich. Das Plastmaterial ist nicht nur vier- bis fünfmal leichter als Bronze, es hat auch eine höhere Lebensdauer. Phenoplastlagerschalen in Walzwerken halten 120mal länger als solche aus Hartblei und lassen sich ohnehin noch mit Wasser schmieren. Lagerkäfige aus Plast anstelle von Aluminium sind leichter, maßstabiler und laufen geräuschärmer. Dadurch wird z. B. in Spinnereien eine umweltfreundlichere Atmosphäre geschaffen. In der Fachpresse überstürzen sich die Meldungen über neue und verbesserte Kunststoffe oder über neuentdeckte Einsatzmöglichkeiten von Plastmaterialien. Wir lesen von »Dächern aus Plastschaum«, von mit Polyethylenfolien ausgelegten Stauseeböden, von Plastmantelfenstern und von Lederersatz durch Plaste. Da wird berichtet von neuen Einsatzmöglichkeiten der Polyurethane, von polyethylenisolierten Starkstromkabeln, von Hochpolymeren als Klebstoff in der Chirurgie oder von Asphalt, der durch Kunststoffzusatz widerstandsfähiger gemacht wurde. Aus der Sowjetunion kommt die Nachricht, daß sich Materialien, die aus Polyethylenfasern und Siliconen bestehen, hervorragend in

der Gefäßchirurgie bewährt haben und daß aus ihnen schon verschiedene Prothesen für Herzkammern und Herzklappen oder für Augen angefertigt wurden.

Die DDR besitzt eine hochentwickelte Chemieindustrie. Unsere Gesamtproduktion an Hochpolymeren betrug im Gründungsjahr 1949 etwa 31 000 t. 1975 waren es 850 000 t. Das entspricht, wenn wir vom Export absehen, einem Prokopfverbrauch von 50 kg im Jahr. Wir konzentrieren uns dabei auf die Herstellung hochwertiger Plasttypen und nutzen zunehmend die vielfältigen Möglichkeiten, die sich aus dem Aufbau der petrolchemischen Industrie ergeben. Um 10 Mill. t Polymere herzustellen, benötigt man aber gegenwärtig etwa 700 Mill. t Rohöl. Für die Herstellung von 1 t PVC sind 16 t Rohöl, für 1 t Polyethylen 34 t Rohöl notwendig. Im Mittel entfallen bei uns 70 bis 80% der Produktionskosten auf die Materialien. Wenn wir also in Zukunft bei den mehr und mehr automatisierten Prozessen die Arbeitsproduktivität steigern wollen, müssen wir unsere Aufmerksamkeit verstärkt auf das Material richten. Eine gesunde Materialökonomie erfordert aber den Einsatz von Hochmolekularen in allen Zweigen der Volkswirtschaft. Das bedeutet gleichzeitig, daß wir der Verwertung von Plastabfällen eine größere Bedeutung zukommen lassen. Da in Abhängigkeit vom Einsatz die Abfallqote bei Plasten zwischen 2 und 20% liegt, müssen wir damit rechnen, daß gegenwärtig allein in unserer Republik 30 000 bis 40 000 t Plastabfälle anfallen. Wenn es uns gelingt, davon reichlich 75% in irgendeiner Form wieder einzusetzen, hätten wir allein einen Materialgewinn von 110 bis 120 Mill. Mark zu verbuchen, denn der Kilopreis für Plaste liegt im Mittel bei 3,50 bis 4,00 Mark.

### 7.1.1. Riesen unter den Molekülen

Das Normblatt TGL 15371 bezeichnet Plaste als »Materialien, deren wesentliche Bestandteile aus solchen makromolekularen organischen Verbindungen bestehen, die synthetisch oder durch Umwandlung von Naturprodukten entstehen. Sie sind in der Regel bei der Verarbeitung unter bestimmten Bedingungen plastisch formbar oder sind plastisch verformt worden.«

Die relative Molekülmasse des Wassers beträgt 18, die des Traubenzuckers 180. Zwar ist das Traubenzuckermolekül groß im Vergleich zu dem des Wassers, aber es ist noch kein Riesenmolekül.

Riesenmoleküle — Makromoleküle nennt sie der Chemiker — bestehen aus Verbänden von tausend bis zu einigen Millionen Atomen. Der deutsche Chemiker Staudinger, der 1922 das Prinzip der Kettenverknüpfung linear angeordneter Makromoleküle begründet hat, spricht dann von Makromolekülen, wenn sie aus etwa 1500 Atomen bestehen, ihre relative Molekülmasse also kaum Werte unter 10 000 besitzt. Die Angaben der Molekülmassen von Hochpolymeren können aber stets nur Mit-

Tabelle 4
Herstellungsverfahren von Polyethylen

| Verfahren | Druck in MPa | Temperatur in °C | molare Masse in g · mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Hochdruckverfahren | 100—300 | um 200 | bis 50 000 und mehr |
| Niederdruckverfahren | 0,1 | < 100 | 10 000 bis 2—3 Mill. |
| Mitteldruckverfahren | 3—5 | 100—180 | (mehr als 85% kristalline Moleküle) |
| kationische Polymerisation | 1,5—2,0 | 25—35 | 400 (Schmieröle) |
| Lösungspolymerisation | 30 | 110—120 | 2 000—3 000 (Wachse) |

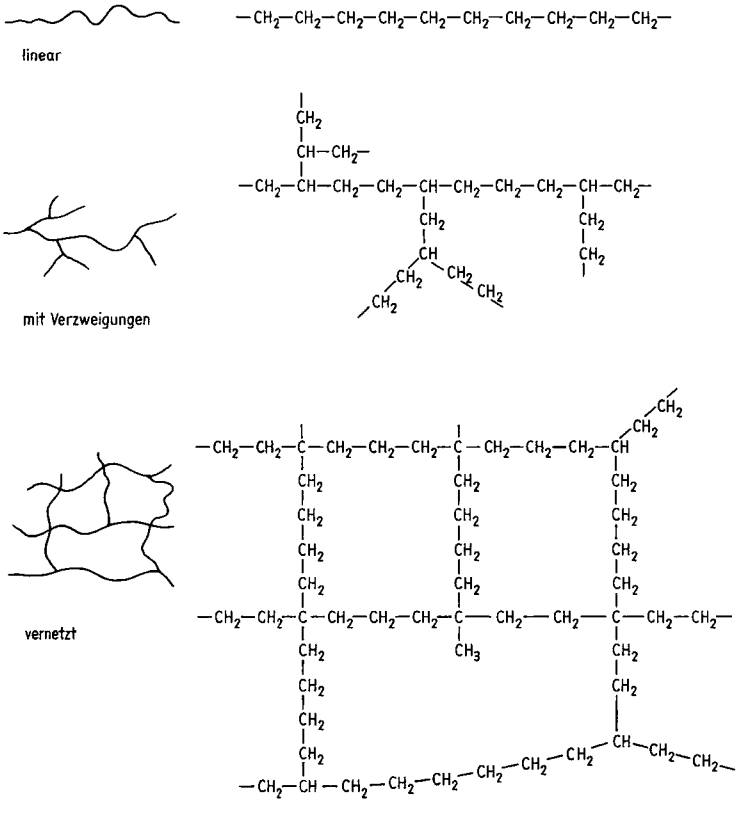
telwerte darstellen. Das bedeutet, daß in ein und demselben Material Moleküle unterschiedlicher Größe und Masse vorhanden sein können. Hinzu kommt, daß aus dem gleichen Ausgangsmaterial verschiedene Gruppen von Produkten entstehen können, die sich in den relativen Molekülmassen (M) ganz erheblich unterscheiden. Das wird durch unterschiedliche Verfahrensweisen erreicht. Wir wollen es am Beispiel des Massenplasts Polyethylen verständlich machen. Wie wir aus der Übersicht ersehen, unterscheiden sich die 5 Herstellungsverfahren von Polyethylenen in den dabei angewendeten Drükken.

Die Tabelle kann jedoch nicht aussagen, daß außer der unterschiedlichen Molekülgröße auch wesentliche Unterschiede in der Molekülanordnung auftreten, was erheblich veränderte physikalische und chemische Eigenschaften nach sich zieht. Eines ist aber allen gemeinsam: Ihre Produktion erfolgt aus dem Stoff Ethen (Ethylen). Wir lernten es bereits als einfachstes Alken kennen. Durch seine Doppelbindung im Molekül besitzt es die Fähigkeit zur Bildung von Makromolekülen. Die einzelnen »Bausteine« der Makromoleküle nennen wir Monomere (monos (grch.) = allein, einzeln, einzig; meros (grch.) = Teil). Das aus ihnen gewonnene Produkt heißt Polymeres. Die Anzahl der Moleküle des Monomeren im Polymeren wird durch den mittleren Polymerisationsgrad ($\overline{P}$) ausgedrückt. Wir erhalten ihn rechnerisch, indem wir den Quotienten aus der mittleren relativen Molekülmasse ($\overline{M}$) des Polymeren und der relativen Molekülmasse des Monomeren (M) bilden.

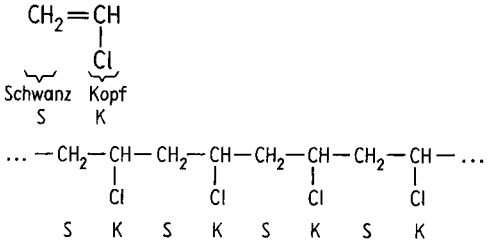
$$\overline{P} = \frac{\overline{M}_{Polymeres}}{M_{Monomeres}}$$

Da die Polymerisationsgrade in gewissen Grenzen schwanken, können wir bei Hochmolekularen auch keine definierten Phasen-

7.1. Verschiedene Strukturen von Makromolekülen



Monochlorethen



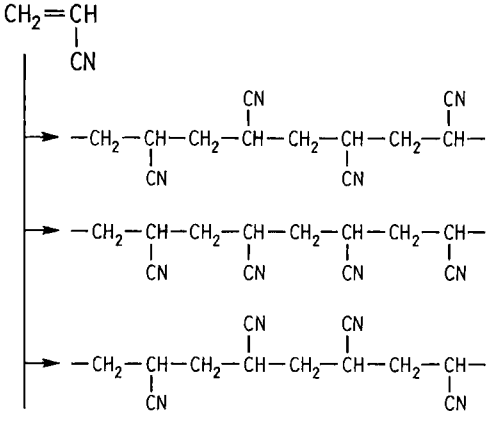

7.2. Konfigurationsmöglichkeiten:
links: Kopf-Schwanz-Kopf-Schwanz-Konfiguration
rechts: Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Konfiguration

umwandlungspunkte (Schmelzpunkte, Siedepunkte) ermitteln. Wir werden bei der Untersuchung von Plastproben darauf eingehen.

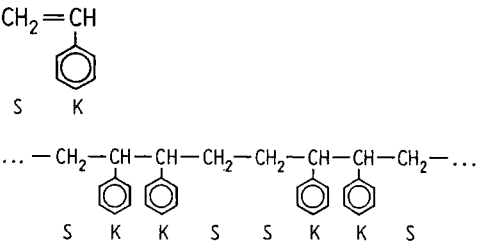
Einen besonderen Einfluß auf die Eigenschaften der Plaste haben die Molekülform und die Art der Zusammenlagerung der Monomerenmoleküle. Wir kennen unverzweigte und verzweigte Ketten, Knäuel und Netze. Wenn die Moleküle des Monomeren asymmetrisch gebaut sind, unterscheiden wir zusätzlich zwischen Kopfteil und Schwanzteil. Das Kohlenstoffatom mit dem Substituenten ist das Kopfatom. Die Art der Anordnung heißt Konfiguration. Folgende Konfigurationen sind möglich: Kopf-Schwanz-Kopf-Schwanz, Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz oder ein Gemisch aus beiden. Zusätzlich können die Substituenten bei kettenförmigen

7.3. Konformationsmöglichkeiten

Acrylnitril




Vinylbenzen, Styrol




Molekülen in die gleiche oder in verschiedene Richtungen des Raumes zeigen. Das führt zu räumlich verschiedenen Strukturen, sogenannten Konformationen.

Darüber hinaus ist schließlich eine verschiedenartige Anordnung der Kette im Raum möglich, wobei die planare (ebene) Zickzack-Konformation und die spiralige (Helix)-Konformation besonders auffallen.

Wir halten die Kenntnis solcher Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften deshalb für wichtig, weil die Leser sonst das Verhalten der Plaste bei den folgenden Untersuchungen nicht richtig verstehen können. Wenn wir beispielsweise wissen, daß es geknäuelte Moleküle gibt, dann verstehen wir auch die Vorgänge bei der Streckung solcher Kunststoffe. Dabei werden nämlich die Molekülketten im Knäuel weitgehend parallel zueinander ausgerichtet. Diese Verschiebung der Moleküle in Richtung einer Hauptachse hat eine Änderung der Festigkeit zur Folge. Sie nimmt in der Streckungsrichtung zu. Die Molekülketten solcher Plaste lassen sich durch Wärmeeinwirkung meist leicht gegeneinander verschieben, die Plaste werden weich, schließlich beginnen sie zu fließen. Wir nennen sie »Thermoplaste«.

Sind die Ketten dagegen durch Brücken miteinander verbunden, sind sie also vernetzt, so ist eine Verschiebung durch Wärmeeinflüsse meist nicht mehr möglich. Wir sprechen dann von »Duroplasten« (durus = hart). Am härtesten sind diese Plaste, wenn die Vernetzung in allen drei Raumausdehnungen vor sich geht. Sie können dann auch nicht mehr von Lösungsmitteln angegriffen werden.

### 7.1.2. Wir untersuchen Plaste

»Meine Hand für mein Produkt« ist zum Wahlspruch vieler Arbeiter, Techniker und

Tabelle 5 Eigenschaften der Plaste

| Plast | Handelsnamen | Dichte in $g \cdot cm^{-3}$ | Schmelzprobe | Erweichungstemp. in °C | Fließtemp. in °C | Zersetzungstemp. in °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PVC, hart | Decelith H, Ekadur, Ekalon (glasklar), Vinidur, PVC Schkopau, Ekazell, Gölzalit | 1,38 | + | 75 – 77 | 160 – 180 | 220 |
| PVC, weich | Decelith W, Ekalit | 1,30 | + | | 140 – 160 | |
| Polystyrol | Styroflex, Styropor, Styrofan, Polystyrol BW (Granulat), Polystyrol P 60, P 70 | 1,05 – 1,09 | + | 80 – 100 | < 160 | > 90 |
| Polyamid | Miramid, Dederon, Polyamid AH Schkopau, Perfol (Werte gelten f. Dederon) | 1,13 | + | 203 | (203) | ≈ 360 |
| Polyethylen | Ecepolen, Gölzathen, Mirathen H und N Polyethylen Schkopau | 0,92 – 0,96 | + | 105 – 130 | 120 – 160 | ≈ 300 |
| Polymethacrylat | Piakryl, Piaflex, Polyacrylsäureester (Schkopau) | 1,18 | + | 130 – 150 | 175 – 190 | > 110 |
| Polyvinylacetat | Polyvinylacetat Schkopau | 1,16 – 1,18 | + | 40 – 180 | – | |
| Polyesterharze | Polyester G Schkopau, Superduxalkyd, Aceplast, Adipianat, Duxalkyl, Phthialopal | | + | (Zersetzung, Dunkelfärbung) | | ≈ 250 |
| Polyurethane | SYS PUR, Utagen | | + | (Verarbeitung bei 40 – 100) Zersetzung, Dunkelfärbung | | |
| Polytetrafluorethylen (PTFE) | Heydeflon, Ekafluvin | 2,1 – 2,3 | + | Zersetzung beim Erhitzen | | ≈ 440 |
| Polycarbonate | | | + | 220 – 230 | | 350 – 400 |
| Phenoplaste | Bakelit, Haveg, Diphen, Plasta col, -dur, -por, -resin, -sol, -vis, Sonresin, Amocoll | 1,25 – 1,7 | – | – | – | ≈ 300 |
| Aminoplaste | Meladur, Piatherm, Didi, Sprelacart, Sprelaflex, Piadurol, Hydrophen, Meladurol, Melacoll, K-Leim | | – | – | – | ≈ 300 |

| Brennprobe | | | Zersetzungsprodukte | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Brennbarkeit | Flammenfarbe | Bemerkungen | Farbe | Reaktionen basisch | Reaktionen sauer | Geruch, Art |
| schwer | grünlich | brennt nicht allein, sprühend | weiße Dämpfe | – | + | nach HCl (KW-Stoffe, Aromaten) |
| schwer | grünlich | kann weiterbrennen, sprühend | weiße Dämpfe | – | + | nach HCl u. Weichmacher |
| selbstbrennend | leuchtend gelb | rußende Flamme, schmilzt | weiße Dämpfe, schwerer als Luft | – | – | süßlich, blumig, nach Benzen und Styrol |
| brennt | bläulich, gelber Saum | schmilzt, tropft fädig, schäumt | bräunlich | + | – | nach verbranntem Eiweiß $NH_3$, Amine |
| brennt | erst bläulich, dann gelb | schmilzt, tropft, Tropfen brennen | weiß | – | – | nach Paraffin |
| brennt | gelb | brennt ruhig, rußt schwach, knistert | farblos | Anfang + | Ende + | fruchtig, süßlich (Ester) |
| brennt | blau, gelbe Spitze | schmilzt, tropft, Tropfen brennen nicht, rußend | weiß | – | + | nach Essigsäure |
| brennt | leuchtend gelb, rußend | Verkohlung | weiß bis bräunlich | – | – | süßlich (Aromate, Alkene, Aldehyde) |
| brennt | leuchtend | tropft | weiß bis bräunlich | + | – | stechend, unangenehm |
| – | – | blasig auftreibend, ab 490 °C schmelzend | | – | + | stechend nach HF und HCl, giftig |
| schwer, nur in der Flamme | | Folie brennt selbständig | | | | nach Methanal und Ethanal, Aceton |
| schwer | gelb | aufblähend, platzt, sprühend | unterschiedlich | + | – | nach Phenol, Füllstoff, Methanal u. Methansäure |
| schwer, Füllstoffe evtl. brennbar | gelblich | weiße Schmorkanten, verkohlt knackend, platzen von innen | weiß | + | – | nach Aminen (Fischgeruch), Ammoniak und Methanal |

Ingenieure in unseren Betrieben geworden. Fertigprodukte hoher Qualität setzen aber einwandfreie Rohstoffe voraus. Deshalb werden die Plaste auf Herz und Nieren geprüft. Hersteller und Verarbeiter interessieren sich sehr für die Ergebnisse dieses strengen Examens, denn der eine will seine Produkte ständig verbessern, während der andere erfahren möchte, welche Stoffe er auf diesem oder jenem Gebiet erfolgreich einsetzen kann.

Zu den Prüfmethoden gehören Untersuchungen von Zugfestigkeit, Härte, Biegefestigkeit, Elastizität, Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit, Abriebfestigkeit, Dichte, Wasseraufnahme, das unterschiedliche Verhalten in der Wärme, im Licht und gegenüber elektrischen Einflüssen, vor allem aber auch das Verhalten gegenüber Chemikalien.

Wenn wir einen Plast vor uns haben, interessiert uns vor allem, wie er zusammengesetzt ist, wie er heißt und wozu man ihn verwenden kann. Die Antwort auf diese Fragen ist bei der Fülle der im Handel befindlichen Produkte nicht immer leicht.

Manche Plaste erkennt man leichter, wenn man weiß, ob sie Halogenatome enthalten. So läßt sich aus der Familie der Thermoplaste das PVC dadurch herausfinden, daß wir das in ihm enthaltene Chlor nachweisen. Wir bedienen uns dabei der Beilsteinprobe, die wir früher schon einmal angewendet haben. Wir glühen in der nichtleuchtenden Bunsenflamme einen Kupferdraht oder einen Kupferblechstreifen, bis keine Grünfärbung mehr auftritt. Anschließend streichen wir mit dem noch heißen Kupfer über die Plastprobe. Dabei zersetzt sich der Plast. Enthält er Chlor oder ein anderes Halogen, bildet dieses mit dem Kupfer ein flüchtiges Kupferhalogenid. Wird nun das Kupfer erneut in die entleuchtete Bunsenflamme gehalten, färbt sich diese intensiv grün. Die durch Elektronenquantensprünge im Kupferatom abgestrahlten Energiebeträge entsprechen der Frequenz des grünen Lichtes im optischen Spektrum.

Im folgenden bestimmen wir die Dichte der Plaste und ihr thermisches Verhalten. Anschließend zersetzen wir verschiedene Plastproben und versuchen, die Zersetzungsprodukte zu identifizieren. Die Ergebnisse vergleichen wir mit den Angaben in der doppelseitigen Tabelle. In den meisten Fällen werden wir rasch und sicher zum Ziel kommen. Auf spezielle Messungen, wie die der relativen Molmassen oder die Bestimmung des statischen und dynamischen Verhaltens, müssen wir mangels geeigneter Apparaturen verzichten.

*Bestimmung der Dichte.* Wir wägen eine blasenfreie Plastprobe, bestimmen durch Wasserverdrängung oder Ausmessen ihr Volumen und errechnen die Dichte. Bei Mischungen verschiedener Plastarten oder bei Plasten mit Zusätzen – Füllstoffen – werden die Werte in gewissen Grenzen schwanken.

*Schmelzprobe.* Wir stellen zunächst fest, ob der zu untersuchende Plast überhaupt schmilzt, indem wir ihn in den heißen Luftstrom einer Flamme bringen oder auf einer Metall- oder Asbestunterlage erwärmen. Aufgrund der Beobachtungen werden wir die Probe den Thermoplasten oder den Duroplasten zuordnen oder später noch feststellen müssen, ob es sich nicht grundsätzlich um eine ganz andere Gruppe handelt.

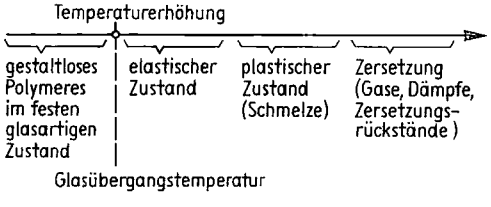
Thermoplaste beginnen in einem bestimmten Temperaturbereich zu erweichen. Duroplaste durchlaufen den plastischen Zustand nicht. Sie zersetzen sich innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches.

*Erweichungstemperatur.* Für diese Untersuchungen scheiden Duroplaste von vornherein aus, weil sie aus dem festen Zustand sofort in Zersetzung gehen.

Das thermische Verhalten erweichender Plaste verdeutlichen wir uns anhand der Abbildung 7.4.

Die Plastproben, von denen wir uns möglichst Streifen von 1 cm Breite und 5 bis 10 cm Länge schneiden, stecken wir in einen mit trockenem Sand gefüllten Eisentiegel. In den Sand bringen wir außerdem ein Thermometer ein. Dann erwärmen wir den Tiegel mit einer

7.4. Thermisches Verhalten von Plasten



kleinen Brennerflamme so, daß die Temperatur des Sandes nicht schneller als 5 bis 10 °C je Minute steigt. Wenn die Streifen sich durchbiegen, lesen wir die Erweichungstemperatur am Thermometer ab.

Für diese Bestimmung eignen sich auch mit Öl gefüllte Bechergläser, die wir auf einem Asbestdrahtnetz vorsichtig erwärmen. Wir achten aber streng darauf, daß kein Wasser in das heiße Öl tropft, weil sonst die Gefahr des Verspritzens besteht.

Bei Plasten mit Erweichungstemperaturen unter 100 °C (PVC: 75 bis 77 °C; Polystyrol 80 bis 100 °C) kommen wir mit Wasser als Heizflüssigkeit aus. Die Kenntnis von Erweichungstemperaturen hilft dem Praktiker, denn nur unterhalb dieser Temperaturen sind Plaste einsetzbar (Gebrauchsbereich).

*Fließtemperatur.* Mit der soeben beschriebenen Methode bestimmen wir die Fließtemperaturen, d. h. jene Temperaturbereiche, in denen die Plaste zähflüssig werden. Wir bedenken dabei, daß sich manche Plaste schon vor dem Erreichen der Fließtemperatur zersetzen.

*Brennprobe.* Sie ist für die Identifizierung eines Plasts die wichtigste Probe. Wir führen sie aus, indem wir Plastproben mit einer Tiegelzange oder einer Pinzette für kurze Zeit in die Randzone einer heißen Brennerflamme bringen. Wir beobachten, ob der Plast selbständig weiterbrennt, achten auf die Farbe der Flamme und notieren eventuelle Ruß- oder Schwadenbildung. Wir informieren uns, ob die Flamme knistert, ob das Material schmilzt, ob es zu tropfen beginnt und ob die Tropfen beim Herabfallen auf eine feuerfeste (!) Unterlage brennen. Störungen und Verfälschungen können dadurch entstehen, daß die Harze nicht rein sind, sondern Beimischungen von Weichmachern und Füllstoffen enthalten, deren Eigenschaften die des reinen Plastwerkstoffes überdecken.

*Prüfung der Zersetzungsprodukte.* In Halbmikroreagenzgläsern erhitzen wir zerkleinerte Proben der zu untersuchenden Plaste. Wir prüfen den Geruch, die Farbe der Dämpfe und ihre Reaktion mit Lackmus- oder Unitestpapier. Die Gase und Dämpfe, die durch Hitzezersetzung (Pyrolyse) entstehen, enthalten neben CO und $CO_2$ Wasserdampf sowie die unterschiedlichsten Komponenten, unter denen auch giftige Gase sein können. Letzteres tritt auf bei der Untersu-

Tabelle 6
Verhalten von Plasten gegenüber Chemikalien

| | | Säure, verdünnt | Säure, konz. | Lauge, verdünnt | Lauge, konz. | Alkanole | Ester | Aceton | Ether | Benzin | Benzen | Chlorkohlenwasserstoffe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PVC hart | | – | – | – | – | – | + | + | + | – | + | + |
| PVC weich | | – | (+) | – | (+) | (+) | + | + | + | (+) | + | + |
| Polystyrol | | – | – | – | (+)[1] | – | + | + | – | – | + | + |
| Polyamid | | + | + | – | + | – | – | + | – | – | – | – |
| Polyethylen | Hochdruck | – | – | – | – | – | (+) | (+) | (+) | + | + | + |
| | Niederdruck | – | – | – | – | – | | | | | | |
| Polymethacrylat | | – | + | – | + | (+) | + | + | + | – | + | + |
| Polyvinylacetat | | (+) | + | | | + | + | + | | | | |
| Polyesterharze | | – | + | | + | – | – | + | | – | – | – |
| Polyurethan | | – | + | – | – | (+) | – | | | – | – | |
| Polytetrafluorethylen | | – | – | – | – | – | – | – | – | – | (+) | – |
| Polycarbonate | | – | (+) | + | + | – | | | | – | – | |
| Phenoplaste | | – | + | – | + | – | – | – | – | – | – | – |
| Aminoplaste | | (+) | + | – | + | – | – | – | – | – | – | – |

Bedeutung der Zeichen: + wird angegriffen; (+) wird zum Teil angegriffen;
– wird nicht angegriffen; [1] Angriff von $HNO_3$, konz., und $H_2SO_4$, konz.

chung von Polyacrylnitril, das durch Pyrolyse HCN, $NO_2$ und Acrylnitril $CH_2 = CH-(CN)$ bildet, oder auch bei Polyfluorethylenen, bei denen unter anderem Fluorwasserstoff entweicht. Wir fächeln uns deshalb nur geringe Mengen der Pyrolysegase unter die Nase.

*Chemische Beständigkeit.* Wir prüfen die Plaste durch Einlegen in die verschiedensten Chemikalien auf ihre chemische Beständigkeit. Einige organische Lösungsmittel bringen Plaste zum Quellen. Für Quellungsversuche an Folien schneiden wir uns ein Rechteck, das wir durch einen Mittelschnitt spalten. Den einen der beiden Schenkel hängen wir in ein Glas mit der Quellungsflüssigkeit – Wasser, Säuren, Basen, Benzen, Methylbenzen und andere – und lassen dieses mindestens fünf Tage stehen. (Feuergefährlichkeit mancher Stoffe beachten!) Um Verdunstungsverluste zu vermeiden, verschließen wir die Reagenzgläser mit Wattepfropfen. Wir werden bei manchen Plasten – etwa PVC in Benzen – eine beträchtliche Vergrößerung des einen Schenkels beobachten. Wird das Material spröde, so kann das daran liegen, daß der »Weichmacher« – meist ein Ester – herausgelöst wurde.

In der Tabelle 6 ist das Verhalten von Plasten gegenüber Chemikalien dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 20 °C.

## 7.2. Naturprodukte mit Korrektur

So alt wie die Menschheit ist auch ihr Kampf mit der Natur. Aus einer anfänglichen Ohnmacht den Naturgewalten gegenüber ist ein Verstehen der Zusammenhänge, ein Nutzen der Naturkräfte geworden. Die Menschen haben vor allem gelernt, die Produkte der Natur zu gewinnen und für ihre Zwecke zu verwerten.

Naturprodukte entstehen nach inneren Gesetzmäßigkeiten in Pflanze und Tier, die äußeren Bedingungen während ihrer Bildung unterliegen aber vielen Zufälligkeiten. Viele Stoffe sind deshalb mit Mängeln behaftet, die wir weitgehend ausschalten müssen, wenn wir die Stoffe für unsere Zwecke gebrauchen wollen. Wir können dazu einerseits die Umweltverhältnisse der Organismen verändern und so mittelbar auf später zu gewinnende Produkte einwirken. Andererseits können wir die Stoffe selbst verändern, indem wir sie in unseren Fabriken physikalischen und chemischen Prozessen unterwerfen und ihre Eigenschaften in die gewünschte Richtung lenken.

Zu den »korrigierten Naturstoffen« gehören außer vielen anderen Cellulose, Casein und Kautschuk. Sie sind Hochmolekulare und bilden lange, mehr oder weniger geknäuelte oder gestreckte Ketten, deren Grundbausteine bei der Cellulose Glucosemoleküle, beim Casein Aminosäuremoleküle und beim Naturgummi eine Verbindung der Formel $C_5H_8$, das Isopren, bilden.

Am vielseitigsten ist bisher die Cellulose abgewandelt worden. Papier, Sprengstoffe, Plaste, Kunstseide und Zellwolle werden aus diesem Naturprodukt hergestellt. Zellstoff ist sehr reine Cellulose. Man gewinnt ihn aus Holz, Schilf oder Stroh nach verschiedenen Verfahren in den Zellstoffabriken.

In 30 Betrieben mit 130 Betriebsteilen wird in unserer Republik von mehr als 30 000 Beschäftigten Zellstoff und Papier hergestellt, so z. B. in Heidenau, Wolfen, Rosenthal, Gröditz, Coswig, Wittenberge und Trebsen.

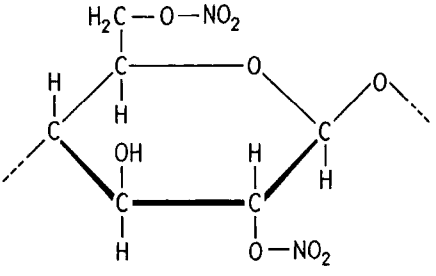
Allein 84 kg Papier verbraucht der DDR-Bürger pro Jahr. Der Weltdurchschnitt liegt bei 35 kg pro Kopf und Jahr. Es gibt aber auch Länder, in denen der Verbrauch die 200-kg-Grenze erreicht bzw. überschritten hat. Wir rechnen in unserer Republik mit einem Anstieg des Prokopfverbrauchs auf 135 kg bis zum Jahre 2000. Das bedeutet, daß wir durch bessere Nutzung der Holzrohstoffe, durch moderne Technologie und weitere Nutzung von Sekundärrohstoffen dieser Entwicklung Rechnung tragen müssen. Wir verdanken es der sozialistischen ökonomischen Integration, daß wir künftig an der Nutzung der gewaltigen Cellulosevorräte der sibirischen Wälder beteiligt sein werden. Dann wird uns der Zellstoff aus dem riesigen Werk in Ust Ilimsk am Baikalsee helfen, die großen Aufgaben zu lösen, die wir uns auf dem Sektor Zellstoff/Papier gestellt haben.

7.2.1. Man nehme: Cellulose, Säure und Kampfer

Auf der Suche nach einem Ersatz für Buchdruckwalzenmassen mischte der Amerikaner Hyatt Cellulosedinitrat mit Kampfer und knetete beides gut durch. Er erhielt eine hornähnliche, elastische Masse. Mit seiner Entdekkung nahm er 1870 erfolgreich an einem Preisausschreiben teil, bei dem es um den Ersatz von Elfenbein für Billardkugeln durch billigere Stoffe ging. Hyatts neues Material, »Zellhorn« oder »Celluloid« genannt, wird seit 1872 fabrikmäßig hergestellt. Kämme, Schmucksachen, Billardkugeln, Spielsachen, Griffe, Tischtennisbälle, Bürsten, Füllfederhalter, Zeichenwinkel, Winkelmesser, Brillengestelle, Uhrengläser, medizinische Instrumente und z. T. auch Filme werden daraus gefertigt. Zeitweilig sah es so aus, als würden andere plastische Massen das Celluloid verdrängen. Zweifelsohne ist die leichte Brennbarkeit des Celluloids ein großer Nachteil. Man nimmt sie aber in Kauf, denn bei keinem anderen Material lassen sich so schöne Glanzeffekte erzielen wie beim Celluloid. Die perlmuttartigen Verkleidungen an Harmonikas und Schifferklavieren zeigen uns das deutlich.

*Herstellung von Cellulosenitraten.* Nitrierungen haben wir bereits kennengelernt, als wir vom Nitrobenzen sprachen. Wir wissen, daß wir dazu ein Säuregemisch, die Nitriersäure, brauchen, um Nitrogruppen in andere Moleküle einzuführen. Wir stellen sie uns her, indem wir in einen Erlenmeyerkolben zunächst 26 ml konzentrierte Salpetersäure geben. Den Kolben tauchen wir zur Kühlung in Wasser ein. Anschließend geben wir zur Salpetersäure in kleinen Portionen 40 ml konzentrierte Schwefelsäure. Wir tragen bei diesen Arbeiten eine Schutzbrille und achten streng darauf, daß keine Säurespritzer auf die Haut gelangen (Gummihandschuhe verwenden). Wenn die so entstandene Nitriersäure durch wiederholtes Erneuern des Kühlwassers bis auf 20 °C heruntergekühlt ist, gießen wir 30 ml davon in ein Becherglas, fügen etwa 1 g reine Verbandswatte zu und lassen sie vollsaugen. Die Watte drücken wir allenfalls mit einem Glasstab in die Nitriersäure, vermeiden aber Reiben und Stoßen, um eine Entzündung der Cellulose auszuschließen. Nach 3 Minuten – keinesfalls länger – heben wir die Watte mit dem Glasstab aus der Säure und übertragen sie in ein großes mit Wasser gefülltes Gefäß. Nun waschen wir 10 Minuten lang unsere »nitrierte« Cellulose, indem wir am besten ständig Wasser aus der Leitung in das Gefäß fließen lassen. Danach nehmen wir die Watte heraus, pressen das überschüssige Wasser ab, breiten sie möglichst flach auf einem Bogen Filtrierpapier aus und lassen sie an der Luft trocknen. Auf keinen Fall trocknen wir über Heizquellen, wir sorgen auch dafür, daß niemand an die Cellulose heran kann.

Auf den Bau der Cellulosemoleküle werden wir in einem späteren Abschnitt zu sprechen kommen. Vorweggenommen sei, daß Cellulosemoleküle aus fadenförmigen unverzweigten Ketten bestehen, in denen 300 bis 5000 Moleküle der ß-Glucose über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Jeder Glucosebaustein enthält 3 Hydroxylgruppen. Durch die kurzzeitige Einwirkung der Salpetersäure haben wir im Mittel 2 dieser Gruppen verestert. Die Molekülbausteine des Cellulosedinitrats haben dann die folgende Struktur:




7.5. Dinitrat

Mit der restlichen Nitriersäure und weiterer Watte bereiten wir uns Cellulosetrinitrat. Die Nitriersäure lassen wir dabei 15 Minuten lang einwirken.

*Weiterverarbeitung des Dinitrats.* Durch die Einführung von Nitrogruppen in Cellulosemoleküle nimmt deren Brennbarkeit erheblich zu. Wir überzeugen uns, indem wir mittels einer Tiegelzange nacheinander kleine Proben unbehandelter und nitrierter Cellulose in die Flamme bringen. Eine weitere

Probe des Dinitrats erhitzen wir im Reagenzglas über kleiner Flamme. Wir beobachten Zersetzung. Dabei bildet sich unter anderem Stickstoffdioxid, das wir an seiner braunen Farbe erkennen.

Etwa $\frac{1}{3}$ des hergestellten Dinitrats übergießen wir im Reagenzglas mit einer Mischung von zwei Teilen Ether (Diethylether) und einem Teil Ethanol (notfalls Brennspiritus). Wir verschließen locker mit einem Korkstopfen. Im Glas bildet sich eine viskose Lösung, das Collodium. Fertige Collodiumlösung ist in Apotheken oder Drogerien erhältlich. Wir greifen darauf zurück, wenn die geschilderten Versuche aus Mangel an konzentrierten Säuren nicht durchführbar sind.

Beim Hantieren mit Collodiumlösung sind stets alle Flammen zu löschen, denn Ether als Lösungsmittelbestandteil ist äußerst feuergefährlich. (Cellulosenitrate bewahren wir, wenn wir sie nicht sofort weiterverarbeiten können, stets alkohol- oder wasserfeucht auf. Es besteht sonst bereits durch kleinste Funken Entzündungsgefahr.)

Mittels eines Glasstabes streichen wir eine kleine Menge Collodiumlösung auf dem Handrücken aus und lassen eindunsten. Die bestrichene Hautstelle kühlt sich wegen der großen Verdunstungskälte des Ethers stark ab. Ein durchsichtiger fest haftender Kolloidfilm bleibt zurück. Die Lösung diente deshalb früher als »flüssiges Heftpflaster« zum Verschluß kleiner Wunden. Der elastische Wundschnellverband »Ankerplastspray‹, den wir heute meist einsetzen, enthält die Lösung eines Copolymerisats von Acryl- und Methacrylsäureestern.

Collodium ist ein wichtiges Farben- und Lackbindemittel. Nitrolacke und Zaponlack werden daraus hergestellt. Auch in der Sprengstoffindustrie findet es Verwendung.

Wir wollen mit dem restlichen Cellulosedinitrat die Herstellung von Celluloid versuchen. Dazu feuchten wir es zunächst in einem Becherglas mit Ethanol an. In einem zweiten Glas lösen wir ein wenig Kampfer in Ethanol. Sein Anteil an der Gesamtmenge soll 25% nicht wesentlich überschreiten. (Kampferspiritus, der medizinisch als Antiseptikum sowie bei Gliederschmerzen und Verrenkungen zum Einsatz kommt, ist eine ethanolische Kampferlösung.) Bei diesem Versuch hat Kampfer die Funktion eines Weichmachers. Wir tragen nun portionsweise das angefeuchtete Cellulosedinitrat in die Kampferlösung ein und rühren gut um. Bei der technischen Herstellung wird 1 Stunde lang maschinell geknetet. Durch Zugabe von weiterem Ethanol halten wir die Mischung streichfähig. Auf die Zugabe von Gleitmitteln (Vaseline oder Rizinusöl) bzw. von Farbstoffen wollen wir verzichten. Den fertigen Brei streichen wir in dünner Schicht auf einer Metall- oder Glasplatte aus. An einem mäßig warmen Ort lassen wir das Ethanol verdunsten. Schließlich bleibt eine fell-, platten- oder folienähnliche Masse, das Celluloid, zurück. Wollen wir seine Oberfläche glätten, müssen wir ein angewärmtes Blech darüber hinwegziehen. Da der Erweichungsbereich von Celluloid zwischen 70 und 80 °C liegt, können wir es in heißem Wasser gut verformen.

Einen Streifen des selbst hergestellten Celluloids bringen wir mit der Tiegelzange in die Flamme. Er entzündet sich bei 240 °C und brennt sehr heftig mit heißer, gelber Flamme. Außerdem tritt ein Geruch nach Kampfer auf.

*Versuche mit Cellulosetrinitrat.* Inzwischen wird auch das Cellulosetrinitrat lufttrocken geworden sein. Rein äußerlich ist es von Watte nicht zu unterscheiden. In die Flamme gebracht, verbrennt es blitzartig.

Wenn wir hier von Trinitrat sprechen, so sind wir uns darüber im klaren, daß an verschiedenen Glucosemolekülen der Kette noch freie Hydroxylgruppen verblieben sind. Selbst im technischen Verfahren läßt sich keine vollkommene Nitrierung erreichen. Gut nitrierte Cellulose ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich oder beginnt mindestens zu quellen, sie gelatiniert. Wir behandeln kleine Proben mit Aceton (Propanon), einer Mischung von Ethanol und Ether (1 : 1) oder mit Essigsäureethylester (Ethylethanat). Die viskosen Massen, die wir dabei erhalten, streichen wir auf Glasplatten aus und lassen das Lösungsmittel eindunsten. Die Häutchen, die zurückbleiben, schneiden wir vorsichtig in schmale Streifen. In die Flamme gebracht, verbrennen sie sehr schnell und nahezu völlig rückstandslos.

Cellulosedinitrat heißt »Collodiumwolle«, Cellulosetrinitrat »Schießbaumwolle«. Auf engen Raum zusammengepreßt und mit hei-

ßer Flamme gezündet (Initialzündung), explodieren beide mit großer Brisanz (zertrümmernder Wirkung). Wir warnen unsere Leser dringend davor, das probieren zu wollen. Durch das Gelatinieren geht die Brisanz teilweise verloren. Die entstehenden Produkte sind dann als »Schießstoffe« zum Treiben von Geschossen gut geeignet. Zu Röhrchen, Blättchen oder Streifen verformt, bilden sie das »rauchschwache Pulver«.

### 7.2.2. Holz und Harz

Vielfältig ist die Nutzung von Holz und der aus ihm gewonnenen Cellulose. Ein wichtiges Produkt ist das Papier. Zu seiner Herstellung setzen wir etwa 34% Primärfasern, d. h. reine Cellulose, Zellstoff, ein. 17% sind Holzschliff, und mit 49% ist der Sekundärrohstoff Altpapier beteiligt. Eine moderne Papiermaschine vermag im Jahr 200 000 t Papier zu erzeugen. Bei Arbeitsbreiten bis zu 10 m fährt man die Anlagen mit Arbeitsgeschwindigkeiten von 800 bis 1000 m pro Minute. Es gibt etwa 400 Papiertypen.

*Wir stellen Pergamentpapier her.* Eine flache Porzellanschale füllen wir zur Hälfte mit etwa 60%iger Schwefelsäure. (30 ml konzentrierte Säure in dünnem Strahl in 20 ml Wasser gießen!) Die Säure muß kühl – möglichst 5 °C – sein. Mit einer Pinzette aus Plast, die wir uns selbst aus PVC-hart herstellen, halten wir verschiedene numerierte Proben Filterpapier – Rundfilter und 1 cm breite Streifen – 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Sekunden lang in die Säure. Dann bringen wir sie schnell in ein großes Glas mit Wasser, dem etwas Salmiakgeist zugesetzt wurde, lassen längere Zeit wässern und trocknen die Proben.

Das vorher weiche und poröse Papier ist fest geworden und hat eine glatte Oberfläche. Messen wir die Streifen aus, so stellen wir fest, daß sie geschrumpft sind. Mit unserem »Pergamentpapier« führen wir Zerreißversuche durch, indem wir die Streifen an den Enden ½ cm breit falten, an den Faltstellen zwei Quetschhähne (zum Schrauben) befestigen, die Proben an einem Stativ aufhängen und belasten. Bei unseren Zerreißversuchen riß unbehandeltes Papier (1 cm breite Streifen aus Rundfiltern) bei einer Belastung von 450 p, während das mit Schwefelsäure behandelte noch 1750 p aushielt.

Wir wollen für die Versuche nicht zu dikkes Papier nehmen. Dünnes oberflächengeglättetes Filterpapier eignet sich am besten. In der Technik zieht man Papier von 0,1 bis 0,2 mm Stärke 5 bis 20 Sekunden lang über Leitwalzen aus Glas und Gummi durch ein 15 °C warmes Bad von 73%iger Schwefelsäure. Durch sogenannte »Breithalter« wird eine zu starke Schrumpfung des Papiers verhindert.

»Vulkanfiber«, das Material für Koffer usw., entsteht durch Behandlung von Papier mit Zinkchloridlösung. Die »pergamentierten« Papierbahnen werden auf eine Trommel gewickelt, wo die Schichten verfilzen. Die aufgeschnittenen Wickel ergeben Platten, die noch gewässert und gepreßt werden müssen.

Wir stellen uns eine Zinkchloridlösung her, indem wir in fast konzentrierte Salzsäure so lange Zink eintragen, bis die Säure verbraucht ist. (Beim Auflösen des Zinks entsteht viel Wasserstoff. Deshalb meiden wir die Nähe von Flammen und arbeiten am offenen Fenster oder unter dem Abzug.) In die Lösung, die wir durch Abgießen von dem überschüssigen Zink getrennt haben, legen wir 5 bis 10 Minuten lang Filterpapier ein. Anschließend waschen wir es gut. Das Papier ist in Pergamentpapier umgewandelt worden.

Bei diesen Vorgängen, die wir als »Pergamentierung« bezeichnen, quillt das Papier sehr stark. Gleichzeitig werden die langen Cellulosemoleküle durch teilweisen Abbau zu sogenannter »Hydrozellulose« und bei längerem Einwirken zu einem Produkt mit noch kürzeren Ketten, zum »Amyloid», umgewandelt. Dabei geht die lockere Faserstruktur des Papiers weitgehend verloren, und das Trocknen wird von einem Schrumpfungsprozeß begleitet.

Die Vulkanfiber wird vielfältig eingesetzt. In der Autoindustrie fertigt man Dichtungsringe, Kupplungs- und Bremsbeläge daraus. Große Mengen benötigt die Kofferindustrie, wobei man künstlich genarbte und lackierte Vulkanfiber einsetzt und damit Ledereffekte erzielt. In der Elektroindustrie bewährt sie sich durch ihre Isolierfähigkeit.

Es ist auch möglich, Cellulose durch Einwirkung von Essigsäure in einen löslichen

Ester zu überführen. Dabei muß sie zunächst durch reine Essigsäure aktiviert und danach durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren zum Triacetat verestert werden. Celluloseacetate lassen sich zu plastischen Massen oder nach Auflösen in organischen Lösungsmitteln zu Lacken, Klebstoffen, Filmen oder Fasern verarbeiten. Die Filmunterlagen der sogenannten Sicherheitsfilme werden auf Bandgießmaschinen hergestellt.

Ausgangsmaterialien sind Celluloseacetate, die in einem Alkohol-Monochlormethan-Gemisch gelöst und mit Weichmachern (Kampfer) versetzt wurden. Der VEB Filmfabrik Wolfen nennt sein Produkt Reilit. Im Vergleich mit den herkömmlichen Celluloidfilmunterlagen haben die neuen Materialien den Vorteil der Nichtbrennbarkeit.

## 7.3. Vom Lichtschalter zur Autokarosse

Wenn früher die Chemiker bei Experimenten in ihren Reaktionsgefäßen als Ergebnis eine »Schmiere«, ein nichtkristallisierendes Produkt, erhielten, so waren sie darüber nicht besonders erfreut. Heute geht das Streben vieler Chemiker dahin, solche Schmieren herzustellen, die anschließend in technisch verwertbare Produkte umgewandelt werden sollen.

Als der deutsche Chemiker Baeyer im Jahre 1872 Formaldehyd und »Karbolsäure« zusammenbrachte, erhielt er eine schmierige, zähe Masse. Sie ging beim Erhitzen in einen festen, unlöslichen, nicht mehr schmelzbaren Stoff über. Baeyer ahnte damals noch nicht, daß das entstandene Produkt einmal große Bedeutung erlangen würde.

Dem Belgier Baekeland gelang es 35 Jahre später, ein zur Herstellung dieses Stoffes brauchbares technisches Verfahren zu entwickeln. Man bezeichnete das Produkt wegen seiner Ähnlichkeit mit natürlichen Harzen als »Kunstharz«. Diese von Baeyer erstmalig hergestellte Verbindung wird seit 1912 produziert und »Bakelit« genannt. Wie vieles Neue wurde auch das Bakelit anfangs sehr skeptisch aufgenommen und konnte sich nur schwer einen Platz auf dem Markt erobern. Das änderte sich schnell, als man seine wertvollen elektrischen Eigenschaften – gute Isolierfähigkeit bei hoher Festigkeit – erkannt hatte. Heute finden wir in unseren Wohnungen nur noch selten Steckdosen, Stecker und Schalter aus Porzellan. Stoffe aus der Gruppe der Duroplaste sind an seine Stelle getreten. Auch im Maschinenbau, im Kraftfahrzeugbau und in anderen Industriezweigen haben das Bakelit und seine Verwandten Einzug gehalten.

### 7.3.1. 35 000 Tonnen Phenoplaste jährlich

Zu den wichtigsten Plasttypen, die in der DDR produziert werden, gehören neben PVC, Polyethylen, Polyamiden und Polystyrol auch Pheno- und Aminoplaste. Die beiden letzteren Arten gehören zur Gruppe der Duroplaste, zu jenen Plasten also, die sich bei Erwärmung nicht mehr verformen lassen. Phenoplaste und Aminoplaste entstehen durch Polykondensation. Das ist ein Vorgang, bei dem sich Moleküle verschiedenartiger Stoffe zu Makromolekülen vereinigen, wobei gleichzeitig noch andere Stoffe – meist Wasser – entstehen. Die Phenoplaste sind die ältesten Plaste überhaupt. Sie sind aber nicht veraltet. Wohl sind in ihren Herstellungsprozeß Verfeinerungen eingeführt worden, an dem Grundsätzlichen hat sich nichts geändert.

Die Nachfrage nach Phenoplastprodukten ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen, und die Herstellerbetriebe – unter ihnen die VEB Kunstharz- und Preßmassenfabriken Erkner und Espenhain und der VEB Leuna-Werke – sind bemüht, ihren Produktionsumfang durch Erweiterung und Verbesserung der Anlagen ständig zu steigern. Sie werden jährlich mehr als 35 000 t Phenoplaste liefern können.

*Wir fabrizieren einige Gramm Edelkunstharz.* Als Ausgangsstoffe verwenden wir eine 40%ige wäßrige Methanallösung (Formalin) und festes Hydroxybenzen (Phenen) oder Methylhydroxybenzene (Kresole) bzw. Mischungen aus beiden. Wer kein festes Hydroxybenzen besitzt, kommt auch mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung aus, die als Karbolsäure gehandelt wird.

Um das Grundsätzliche der Harzbildung beobachten zu können, mischen wir in einem Reagenzglas etwa 2 g festes Hydroxybenzen (oder 4 ml Lösung) mit 3 ml Methanallösung und geben 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu. Wir stellen fest, daß sich die Mischung allmählich erwärmt und schließlich von selbst zu sieden beginnt. Der Inhalt des Reagenzglases wird schlierig und zäh. Wir nehmen sofort mit einem Glasstab eine Probe. Eventuell kühlen wir auch das Reagenzglas etwas, damit die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Nun prüfen wir die Löslichkeit der Probe in Wasser und Ethanol (Brennspiritus) oder anderen Lösungsmitteln. Die Masse löst sich. Inzwischen ist der Inhalt des Reagenzglases sehr zäh, z. T. fest geworden. Eine wiederum entnommene Probe ist unlöslich, sie wird aber in der Wärme noch plastisch. Das Reagenzglas wird anschließend in ein Becherglas mit siedendem Wasser gestellt. Nach einiger Zeit wird die Masse fest. Beim Zerschlagen des Glases erhalten wir ein Stück Edelkunstharz, das rötlich aussieht, nicht mehr löslich ist und nicht schmilzt. In die Flamme gehalten, brennt es sehr schwer, färbt die Flamme gelb und verkohlt unter Funkensprühen, wobei ein intensiver Geruch nach Hydroxybenzen auftritt.

Wir wollen uns nun kurz überlegen, welche chemischen Vorgänge bei diesem Versuch ablaufen. Methanal hat ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Es bildet zusammen mit Wasserstoffatomen des Hydroxybenzens Wasser. Die dadurch freiwerdenden Bindungen ermöglichen eine Vereinigung der Hydroxybenzenmoleküle mit dem Restkörper des Methanals. Diese Reaktionen wiederholen sich mehrfach, bis es schließlich zur Bildung von Ketten kommt. Die Ketten sind zunächst noch kurz, die Stoffe zähflüssig (thermoplastisch) und löslich (1. Probe). Wir sprechen dann vom »Resol«zustand. Im »Resitol«zustand hat die Kettenlänge zugenommen. Der Stoff hat seine Löslichkeit fast verloren und ist nur noch in der Hitze elastisch-plastisch (2. Probe). Schließlich kommt es zur netzartigen Vereinigung der Ketten durch Methanalbrücken in allen drei Raumausdehnungen. In diesem ausgehärteten Zustand, dem »Resit«zustand, ist das Harz fest, unlöslich und umschmelzbar.

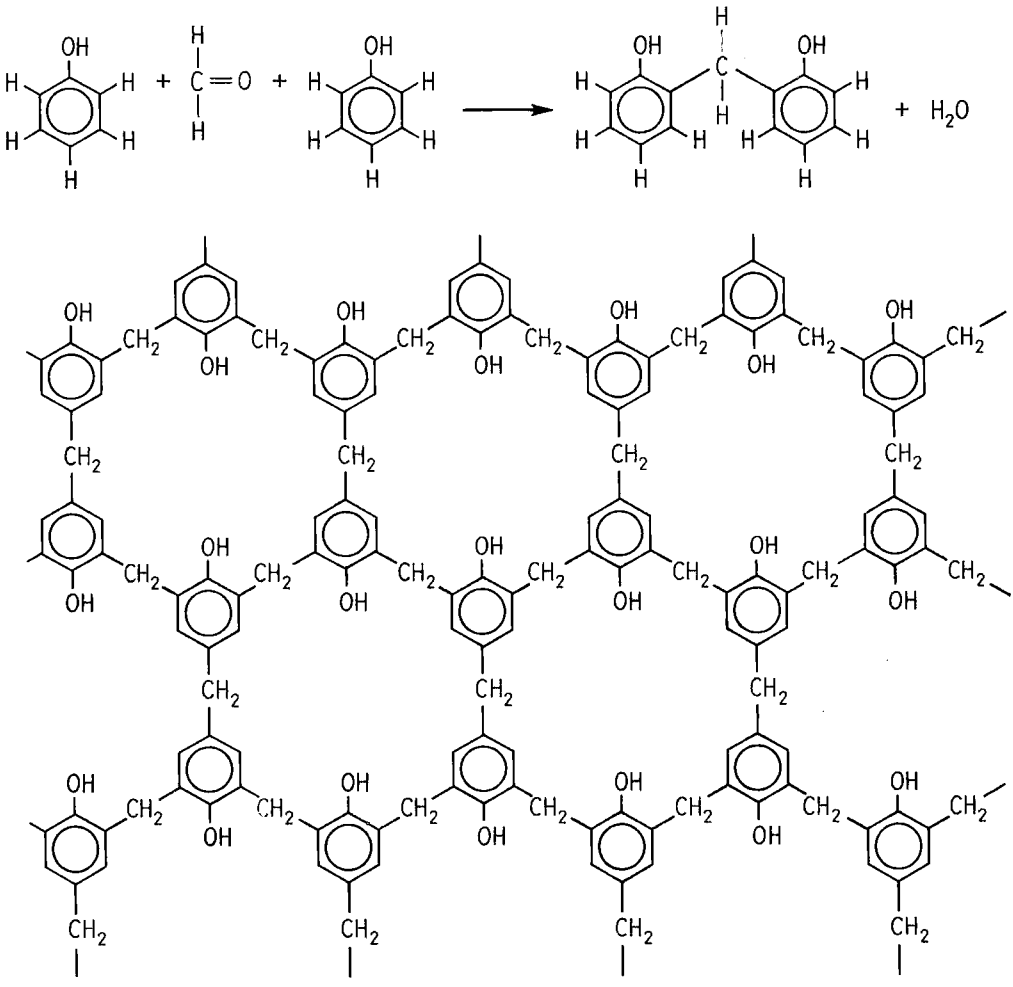
Bei der technischen Verarbeitung werden die Harze im Resolstadium in die Formen gegossen und darin ausgehärtet. Die Härtung dauert oft einige Tage. Das ist notwendig, damit das bei der Reaktion entstehende Wasser allmählich entweichen kann, da sonst trübe und blasige Produkte entstehen. Aus solchen »Gießharzen« fertigt man Knöpfe, Griffe, Billardbälle usw. Der Härtungsvorgang kann beschleunigt werden, wenn man die Harze auf besonderen Walzen bis fast an die Resitstufe vorkondensiert, dann zermahlt, in Formen füllt, mit 200 bis 250 at preßt und bei 160 bis 170 °C härtet.

In weiteren Versuchen wollen wir den Einfluß verschiedener Bedingungen auf den Reaktionsverlauf untersuchen. Wenn wir bei einem pH-Wert über 7, d. h. im alkalischen Bereich, arbeiten und außerdem einen Überschuß an Methanal nehmen, verläuft die Reaktion wesentlich langsamer, wir können sie im Resolzustand unterbrechen.

*Phenolharze als Lacke und Leime.* In einem kleinen Becherglas erhitzen wir vorsichtig im Wasserbad 10 g Hydroxybenzen mit 15 ml Methanallösung und 0,5 ml 30%iger Natronlauge. Die Masse wird nach längerem Erhitzen zähflüssig. Wenn eine mit dem Glasstab entnommene Probe beim Abkühlen fest wird, unterbrechen wir das Erwärmen des Becherglases und gießen etwas von dem noch im Resolzustand befindlichen Harz in ein Reagenzglas, das zu $\frac{1}{3}$ mit Brennspiritus oder Methanol (Vorsicht! Gift!) gefüllt ist.

Das Harz löst sich. Mit der Lösung können wir kleine Metallgegenstände lackieren. Der Lack bleibt klebrig, er muß noch ausgehärtet – eingebrannt – werden. Das geschieht durch vorsichtiges Erhitzen der lackierten Proben auf maximal 160 °C. Wir nehmen dazu den heißen Luftstrom einer Brennerflamme oder einen Trockenschrank. Auch Backröhren in der Küche sind gut geeignet. Der Lack haftet nach dem Einbrennen fest auf dem Metall, ist beständig gegen Säuren und Laugen, hart, biege- und schlagfest. Solche Lacke haben in vielen Industriezweigen die alten Naturlacke abgelöst.

Zum Lackieren von Holzgegenständen verwendet man selbsthärtende Lacke. Um einen recht brauchbaren Lack dieser Art zu gewinnen, erhitzen wir im siedenden Wasser-



7.6. Bakelit

bad ein Becherglas mit 7 g Hydroxybenzen, 10 ml Methanallösung und 0,5 g Ethandisäure (Oxalsäure). Nach etwa 30 Minuten wird der Inhalt des Glases weißlich und zäh. Nun setzen wir 4 Tropfen 38%ige Salzsäure zu und erhitzen kurze Zeit weiter. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere, wäßrige Phase gießen wir ab und lösen den zähen weißen Rest in Brennspiritus auf. Mit der Lösung lackieren wir verschiedene Holzgegenstände. Der Lack ist nach 20 Minuten zäh, nach 40 Minuten bildet er einen festen, glänzenden Überzug.

Phenolharze im Resolzustand eignen sich auch als Leime für Verbindungen von Holz mit Holz und Holz mit Metall. Die Verbindungen sind sehr fest und werden heute vor allem im Flugzeugbau oft angewendet.

Wir stellen uns zunächst wieder aus Hydroxybenzen, Methanal und Natronlauge durch Erhitzen zähflüssiges Resolharz her. Von zwei dünnen Holzscheiben, die wir leimen wollen, bestreichen wir eine mit konzentrierter Salzsäure. Beide Scheiben pressen wir mit Klemmen zusammen und erwärmen sie einige Minuten im heißen Luftstrom oder Trockenschrank. Die Salzsäure wirkt als Härter, sie führt das Harz in den Resitzustand über. Die Scheiben kleben nach dem Abkühlen sehr fest zusammen. Sollte der Versuch nicht sofort gelingen, müssen wir ihn mit Geduld wiederholen.

Die Technik stellt Sperrhölzer und Schichthölzer durch Phenolharzverklebungen her. Auch als Kittsubstanz für Bürsten und Pinsel und in der Elektroindustrie zum Verbinden von Glas und Metall (Glühlampen, Rundfunkröhren, Leuchtstoffröhren) haben sich Phenolharze mehr und mehr gut bewährt.

Wir wollen es bei der Phenolharzherstellung jedem selbst überlassen, die Versuche weitgehend abzuwandeln, andere Mengen an Ausgangsstoffen, vor allem aber andere Katalysatoren zu nehmen. So kann beispielsweise die Salzsäure durch Zugabe von erbsengroßen Mengen wasserfreien Natriumsulfits, die Natronlauge durch 25%iges Ammoniumhydroxid ersetzt werden. Wenn wir Natriumsulfit verwenden, müssen wir zwar sehr lange – 1 bis 2 Stunden – erwärmen, es bilden sich jedoch sehr schöne kompakte Stücke von Edelkunstharz.

*Wasserenthärtung mit Kunstharzen.* Im natürlich vorkommenden Wasser sind außer den verschiedenen Alkalisalzen auch Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium als Sulfate, Hydrogencarbonate oder Carbonate gelöst, die das Wasser hart machen. Härtebildner mindern aber die Qualität von Brauchwasser, dadurch wird seine Verwendung in einigen Zweigen der Industrie teilweise oder völlig unmöglich. Zur Wasseraufbereitung gehört deshalb ebenso die Entfernung solcher Stoffe.

Seit mehr als 200 Jahren weiß man, daß der Ackerboden in der Lage ist, Stoffe festzuhalten und sie später gegen andere auszutauschen. Nach Einführung des Ionenbegriffs in die Naturwissenschaften nannte man diese Erscheinung Ionenaustausch. 1935 gelang es erstmals, Ionenaustauschvorgänge an Kunstharzen zu untersuchen. Heute werden in unserer Republik ionenaustauschende Kunstharze unter dem Namen »Wofatite« im Betriebsteil Wolfen des Chemiekombinates Bitterfeld produziert.

Wofatite sind Polymerisate oder Polykondensate. Sie bestehen aus einer Matrix, einem Grundgerüst, an das solche chemische Gruppen angelagert sind, die die Fähigkeit zum Ionenaustausch besitzen. Das sind saure Gruppen für den Kationenaustausch und basische Gruppen für den Anionenaustausch. Das Grundgerüst muß unlöslich, aber quellfähig sein. Wir wollen ihm bei den folgenden Erläuterungen das Symbol »R« zuordnen.

An das Grundgerüst des Wolfener Ionenaustauschers »Wofatit KPS« ist die stark saure Sulfogruppe ($-SO_3H$) angelagert. Wird das gequollene Harz mit einer Lösung zusammengebracht, die, wie beispielsweise Natriumchlorid, Natriumionen enthält, so tauschen sich die Wasserstoffionen der Sulfogruppe gegen Natriumionen aus:

$$R - SO_3H + Na^+ \rightleftarrows R\,SO_3Na + H^+.$$

Das mit Natriumionen beladene Harz kann dann aus hartem Wasser die Calcium- bzw. Magnesiumionen durch erneute Austauschvorgänge entfernen:

$$2\,(R - SO_3Na) + Ca^{2+} \rightleftarrows (R - SO_3)_2\,Ca + 2\,Na^+.$$

Der Anionenaustauscher »Wofatit SBW« hat als Matrix Polystyrol, an das stark basische Gruppen angelagert sind. Er tauscht Hydroxidionen gegen Chloridionen, Sulfationen oder andere Anionen aus:

$$2\,R - N(CH_3)_3OH + SO_4^{2-} \rightleftarrows (R - N(CH_3)_3)_2SO_4 + 2\,OH^-.$$

Ionenaustauschvorgänge werden vorteilhaft in Austauschersäulen vollzogen. Wer sich Wofatit beschaffen kann, bringt das Harz in einem schwerschmelzbaren Rohr von etwa 16 mm lichter Weite unter. Mit Glaswollebäuschen werden die Rohrenden verschlossen. Zusätzlich wird an einem Ende ein einfach durchbohrter Gummistopfen mit Glasrohr, Schlauchstück und Quetschhahn angebracht. Dadurch erreichen wir, daß in der senkrecht stehenden Säule stets Flüssigkeit bleibt, die das Harz in gequollenem Zustand hält. Beim langsamen Durchlaufen von Leitungswasser durch die Säule findet der Ionenaustausch und damit beispielsweise die Enthärtung statt. Der Fahrzeughandel bietet ein mit Ionenaustauschern bestücktes Plastgefäß an, in dem sich der KFZ-Besitzer Wasser selbst entsalzen kann.

In der Industrie dienen Ionenaustauscher vielfach zur Reinigung von Lösungen und von Wasser. Seit es gelang, selektiv wirkende Austauscher herzustellen, finden diese in der chemischen Analytik zur Beseitigung störender Ionen oder bei der Trennung von Ionen Verwendung. Die Selektivität (Trennschärfe) konnte bis zu elementspezifischen Ionenaus-

tauschern erhöht werden, durch deren Einsatz »ein« Element aus einer Lösung abgetrennt werden kann.

### 7.3.2. Mit Füllstoff wird es mehr . . . und besser

Der weitaus größte Teil der Phenoplaste wird mit Zusatzstoffen verarbeitet. Diese »Füllstoffe« können dem Pflanzen- und Tierreich entstammen, aber auch mineralischer Natur sein. Häufig finden Holzmehl, Kork, Papier, Baumwolle, Faserreste und Haare, aber auch Graphit, Schiefer, Glimmer, Kieselgur, Asbest und Glaswolle Verwendung. Die Füllstoffe haben drei Aufgaben. Sie sollen zunächst die Mischung strecken und dadurch verbilligen, ferner die mechanischen Eigenschaften verbessern und schließlich einen Teil des Wassers aufnehmen, das bei der Polykondensation entsteht.

Eine Mischung, die für Bauteile der Elektroindustrie, für Griffe, Beschläge usw. geeignet ist, besteht aus

50% Phenenharz im Resolzustand,
40% Holzmehl,
7% Hexamethylentetramin,
2% Magnesiumoxid und
1% Magnesiumstearat.

Das Magnesiumoxid dient zur Neutralisation von Säurespuren im Harz, Hexamethylentetramin spaltet beim Erwärmen Methanal und Ammoniak ab und bewirkt damit die spätere Vernetzung im alkalischen Zustand. Magnesiumstearat ist ein Gleitmittel und verhindert das Kleben der Mischung an den Verarbeitungsgeräten.

Bei der technischen Verarbeitung wird das Harz zunächst gemahlen, mit den Füllstoffen vermengt und dann auf geheizten Walzen gut durchgeknetet. Das Kneten muß zur rechten Zeit abgebrochen werden, damit das Harz nicht zu sehr aushärtet. Nach dem Abkühlen wird es fein gemahlen. Es entsteht ein Preßpulver, das wiederum in Formen unter hohem Druck — 20 bis 80 MPa — bei etwa 160 °C ausgehärtet wird.

Wir kennen und schätzen die Preßmassen in der Spielwarenindustrie, im Haushalt, in der Elektroinstallation, als Verpackungsmaterial, Möbelbeschläge, Kamera- und Radioteile. Die Kunststoffkarosserie des Kleinwagens »Trabant« aus dem VEB Sachsenring in Zwickau enthält neben Kresol-Formaldehyd-Harz Abfälle aus Baumwollspinnereien. Je 65 dünne Lagen, die mit dem gemahlenen Plast bestreut sind, werden bei 4 MPa und 160 °C in rund 10 Minuten zu 4 mm dikken Karosserieteilen verarbeitet.

Ein leichtes, festes, witterungsbeständiges und schwer brennbares Plattenmaterial wurde von einem Ingenieurkollektiv im VEB Versuchsbetrieb für Faserbaustoffe in Pirna entwickelt. Es enthält neben Kresol-Formaldehyd-Harz noch Gips und Glasfäden und wird »Glakresit« genannt. Leichte und witterungsbeständige Fensterteile aus Glakresit sind in der Erprobung. Für Wochenendhäuser, im Schiffs- und Maschinenbau z. B. hat sich das neue Material schon bewährt.

*Herstellung einer Preßmasse.* Es ist nicht leicht, die technischen Vorgänge der Herstellung von Preßmassen nachzuahmen. Wir müssen uns damit begnügen, ein selbst hergestelltes Harz mit Füllstoff zu strecken und auszuhärten. In einem Eisentiegel kochen wir zunächst wieder aus 7 Teilen Hydroxybenzen und 10 Teilen Methanallösung unter Zusatz von wenig konzentrierter Natronlauge das Harz bis zum Resolzustand. Ist dieser erreicht, was wir an der Zunahme der Zähigkeit feststellen, so rühren wir noch vor dem Erstarren Holzmehl unter die Masse. Wir achten aber darauf, daß der Anteil an Füllstoff nicht mehr als 50% der Gesamtmasse beträgt. Nun können wir den Ansatz erstarren lassen und im Mörser zu Preßpulver zerreiben.

Außerdem stellen wir uns etwas Hexamethylentetramin her, indem wir in einer Porzellanschale 6 ml Methanallösung (40%) mit 10 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (25%) versetzen und vorsichtig (Temperatur nicht über 100 °C, Wasserbad nehmen!) zur Trockne eindampfen. Den weißlichen, kristallinen Rückstand zerreiben wir gleichfalls und mischen ihn unter das Preßpulver. Das Preßpulver wird dann in eine Form aus Eisen oder Blei gedrückt und im Sandbad bei 160 °C gehärtet. Wenn wir keine Form haben, härten wir in einem Reagenzglas und erhalten so einen »Plastadur«stab, an dem wir die verschiedenen Bearbeitungsmöglichkeiten — sägen, bohren, feilen — probieren.

*Herstellung eines Schichtpreßstoffes.* Die Herstellung eines Schichtpreßstoffes auf Papierbasis, sogenanntes Hartpapier, ist sehr eindrucksvoll. Wir erhitzen 10 g Hydroxybenzen mit 13 ml Methanallösung und 7,5 ml 25%igem Ammoniumhydroxid, bis sich eine zähflüssige Masse bildet. Die darüberstehende klare, wäßrige Schicht trennen wir ab. Das Harz lösen wir in Ethanol (Brennspiritus) auf und tränken mit der Lösung 20 bis 30 kleine Papierblätter von 5 × 3 $cm^2$. Die Papierblätter werden auf einen Draht gefädelt und etwa ½ Stunde bei 80 °C im Trockenschrank oder an einem anderen warmen Ort getrocknet. Dann legen wir sie übereinander und pressen sie zwischen zwei möglichst glatten, etwa 1 mm starken Blechen (Aluminium eignet sich am besten) mit zwei Schraubzwingen oder in einem kleinen Schraubstock fest zusammen.

Die Aushärtung erfolgt nun bei mindestens 150 °C mehrere Stunden lang. – (Wir erzielten mit Härtezeiten von 10 Stunden bei 150 bis 160 °C im Trockenschrank sehr gute Ergebnisse.) Anschließend lassen wir langsam bis fast auf Zimmertemperatur abkühlen und lösen dann die Verschraubung. Wir werden erstaunt sein, wie wenig unsere Probe den technischen Hartpapieren, die unter verschiedenen Bezeichnungen im Handel sind, nachsteht. Sie ist fest, läßt sich sägen und bohren.

Besonders widerstandsfähig sind die auf ähnliche Weise hergestellten Hartgewebe. Zahnräder aus diesem Material zeichnen sich durch geräuschlosen Gang, Lagerelemente durch große Lebensdauer aus. Auch Bremsbacken, Rollen und Scheiben, Isolierteile, Reibkupplungen und -räder, Schrauben und Muttern für elektrische nichtleitende Verbindungen werden aus Hartgewebe hergestellt.

Die Schichtpreßstoffe aus Phenoplasten sind für die Industrie unentbehrlich geworden. Sie haben aber schon einen Konkurrenten in jenen Materialien, die durch Verbindung von Glasseidensträngen und -matten mit ungesättigten Polyesterharzen entstehen.

### 7.3.3. 13mal leichter als Kork

Kork war bisher immer der Inbegriff des Leichten unter den festen Materialien. Wenn wir einen Korkstopfen in der Hand halten, merken wir kaum das Gewicht. Schon viele sind durch die Frage »Wieviel wiegt eine Korkkugel von 2 m Durchmesser?« verblüfft worden. Machen wir doch selbst einmal den Versuch bei Freunden und Bekannten. Sie wiegt immerhin 837,2 kg. Die Kugel schwimmt im Wasser, aber den Stärksten von uns würde es nicht gelingen, sie herauszuheben.

Eine gleich große Kugel aus dem geschäumten Plast »Piatherm« wiegt dagegen nur 58,6 kg. Piatherm ist nämlich rund 13mal leichter als Kork und 65mal leichter als Wasser.

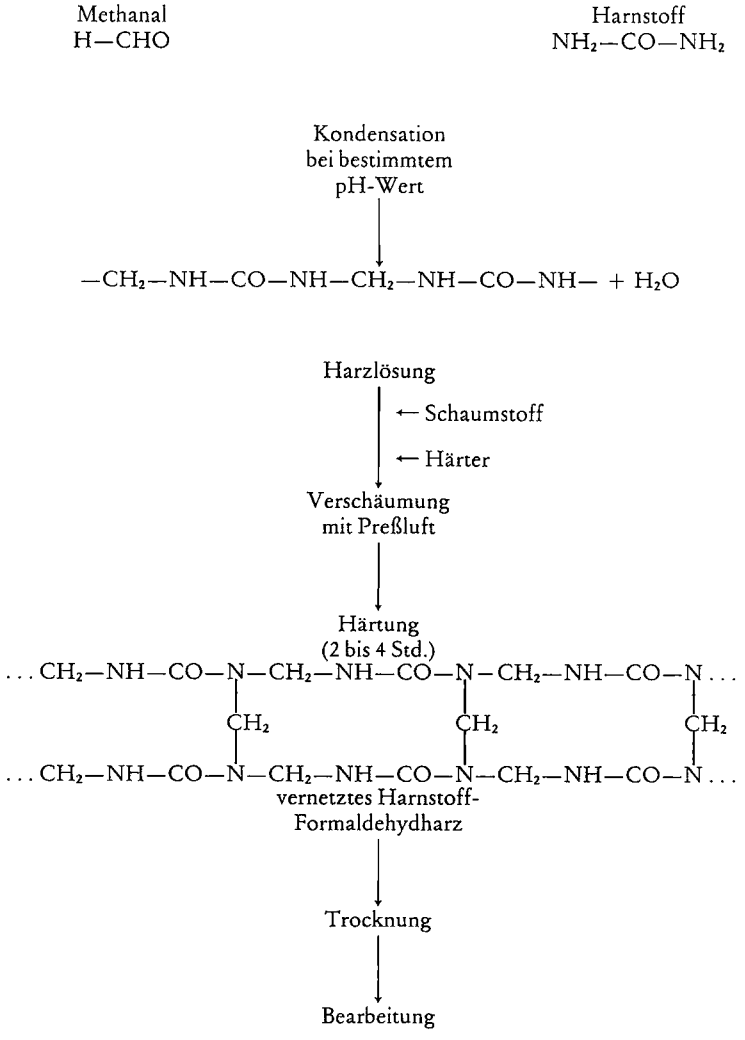
Am Piatherm wollen wir uns die chemische Beschaffenheit einer weiteren Gruppe der Duroplaste, der Aminoplaste, klarmachen. Sie sind Polykondensationsprodukte aus Aminen und Methanal. Das Piatherm entsteht aus Harnstoff und Methanal.

Piatherm wurde im VEB Stickstoffwerk Piesteritz entwickelt. Es kommt vorwiegend in Form von Platten in den Handel, die außerordentlich schallschluckend sind und eine äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit haben. Deswegen findet Piatherm besonders in der Kältetechnik als Isoliermaterial Verwendung. Auch für die Umkleidung von Rohrleitungen und Behältern ist es gut geeignet. Piatherm verträgt eine Belastung bis zu 1000 kg/$m^2$; es kann deshalb in Häusern zur Trittschallisolierung unter Estrich verlegt werden. In Theatern, Opernhäusern und Konzertsälen wird die Akustik durch Auskleidung mit Piatherm verbessert.

*Isolieren mit Piatherm.* Wir besorgen uns einige Piathermabfälle aus Installationsbetrieben, aus der HO oder dem Konsum, wo die Platten zur Weihnachtszeit bei der Schaufensterdekoration verwendet werden, und untersuchen die Isolierfähigkeit. Im einfachsten Fall setzen wir zwei verschieden große Bechergläser ineinander und füllen den Zwischenraum mit Piatherm aus. In dieser einfachen Anordnung hält warmes Wasser sehr lange seine Temperatur, davon können wir uns leicht durch Messungen überzeugen.

*Herstellung eines Isolierschaumstoffes.* Wir lösen in einem großen Reagenzglas 3 g Harnstoff in möglichst hochkonzentrierter (40%iger) Methanallösung. In einem zweiten

Tabelle 7
Herstellung von Piatherm aus Harnstoff und Methanal




Glas versetzen wir 0,5 ml eines Kopfwaschmittels mit 2 Tropfen 20%iger Salzsäure, gießen beide Lösungen zusammen und schütteln so lange, bis sie restlos geschäumt sind. Dann erwärmen wir das Glas mit kleiner Flamme; der Schaum erstarrt. Wir warten 10 Minuten, erwärmen noch einmal leicht, lassen abkühlen und zerschlagen dann das Reagenzglas. Wir haben einen festen weißen Schaum erhalten. Seine Poren sind jedoch größer als beim Handelsprodukt Piatherm.

*Harnstoffharz im Reagenzglas.* Die Herstellung von Harnstoffharz unterscheidet sich nicht wesentlich von dem soeben beschriebenen Verfahren. Wir füllen ein Reagenzglas zu $\frac{1}{3}$ mit einer gesättigten Lösung von Harnstoff in Methanal, geben 2 Tropfen 20%ige Salzsäure zu und erhitzen mit kleiner Flamme bis zum Sieden der Mischung. Sie siedet von allein weiter, trübt sich schließlich und wird schnell gummiartig fest. Nun setzen wir das Glas mindestens 20 Minuten lang in ein sie-

dendes Wasserbad. Das Harnstoffharz wird ausgehärtet. Die klare bis weißliche Masse, die wir nach dem Zerschlagen des Glases erhalten, ist sehr fest.

Harnstoffharze dienen zur Herstellung von Haushaltwaren, Geschirr, Tabletts usw., von Griffen, Knöpfen und Behältern. Erfolgt die Herstellung im neutralen Zustand, so kann die Kondensation im Resolstadium abgebrochen werden. Das sirupartige Harz, das entsteht, ist wasserlöslich. Es wird als »Kauritleim« (K-Leim) gehandelt.

*Wir stellen K-Leim her.* In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzen wir eine Mischung von 15 g Harnstoff, 25 g 30%igem Methanal und 3 Tropfen konzentrierter Natronlauge mit kleiner Flamme bis zum Sieden. Nach 15 Minuten unterbrechen wir den Vorgang, lassen abkühlen und prüfen, ob die Masse zähflüssig geworden ist. Ist das der Fall, rühren wir eine Probe davon mit ganz wenig Wasser an und streichen damit eine Seite eines Brettchens dick ein. Ein anderes Brettstück tränken wir mit dem Härter. Wir prüfen in drei Versuchen die Wirkung von Salzsäure, Methansäure und konzentrierter Ammoniumchloridlösung. Bei Verwendung von Ammoniumchlorid als Härter dürfen wir die Leimschicht nicht zu dick auftragen. Ammoniumchlorid zersetzt sich in der Wärme, es bildet HCl und $NH_3$. Das führt zur Rißbildung, die Leimung wird zerstört.

Die Proben werden fest aufeinandergepreßt. Der Leim hat nach 15 bis 20 Stunden abgebunden. Wir kommen etwas schneller zum Ziel, wenn wir im Trockenschrank bei 80 bis 100 °C oder auf dem Ofen einige Zeit, mindestens 30 Minuten, erwärmen. K-Leime und ihre Verwandten sind für Verleimungen von Schichtpreßholz, von Vulkanfiber, für Furnierleimung und für den Modellbau bestens geeignet. Die Leimungen sind vor allem widerstandsfähig gegen kaltes und heißes Wasser.

### 7.3.4. Für lernende Akrobaten – der Teller aus Meladur

Es versetzt immer wieder in Erstaunen, wenn wir in einem Zirkus oder im Varieté sehen, wie Akrobaten auf langen Bambusstangen kreisende Teller balancieren.

Das muß man doch auch können . . . ! Zu Hause wird dann probiert. Aber ach, schon nach wenigen Sekunden liegt der erste Teller in Scherben auf dem Boden, weitere folgen. Man müßte unzerbrechliche Teller haben! Kein Problem, schon seit vielen Jahren verlassen Teller, Tassen, Schalen und Kannen aus »Meladur«, einer Preßmasse, die zu den Aminoplasten gehört, den VEB Preßstoffwerk »Dr. Erani« in Spremberg. Sie sind bruchfest, geruch- und geschmackfrei, kochfest und leicht. Ein flacher Teller von 234 mm Durchmesser wiegt nur 265 g, der gleich große Teller aus Steingut dagegen 480 g. Das ist nicht nur eine Erleichterung für das Gaststättenpersonal, sondern auch ein Vorteil für die vielen fahrenden, schwimmenden und fliegenden Küchen der Mitropa, der Schiffahrt und der Interflug. Als schlechter Wärmeleiter hält Meladur die Speisen lange warm. Aber auch für Haushaltgeräte, Spielwaren, Bürobedarf, Tür- und Möbelbeschläge, für die sanitäre und die Elektroinstallation wird Meladur gern genommen. Hartpapiere aus Melaminharz heißen »Sprelacart«. Wegen der guten Licht- und Farbbeständigkeit kann man ihnen im Gegensatz zu Plastacart helle, reine Farbtöne geben. Das wieder macht ihre Verwendung für Bau- und Dekorationsplatten, Schalttafeln, Wand- und Möbelbeschläge und für Schilder möglich.

Im VEB Stickstoffwerk Piesteritz entwikkelte man eine weitere Gruppe von Aminoplasten aus Methanal und Dicyandiamid.

Deshalb werden die Produkte mit den Warenzeichen »Didi-Preßmassen« und »Didi-Leim« versehen. Eß- und Trinkgeschirre, die beispielsweise aus Didi-Harzen unter Verwendung von kurzfaserigen Textilabfällen gepreßt werden, sind sehr hart und thermisch gut beständig.

Wenn wir mit einem Stück Didi-Harz die Flammenprobe ausführen, bestätigt uns der Geruch nach Ammoniak, Methanol und Fisch, daß ein Aminoplast vorliegt.

## 7.4. Die Familie der Thermoplaste

Vielfältig sind die Methoden der Formgebung bei Plasten. Sie lassen sich gießen und pressen, walzen, ziehen und blasen, schäumen, verspinnen, schweißen und kleben, aber auch hobeln, fräsen, drehen, bohren und schleifen. Wenn die Chemiker neue Plasttypen entwickeln, müssen Ingenieure und Techniker neue Maschinen zu ihrer Verarbeitung konstruieren. Plasttypen einer Sorte haben oft sehr voneinander abweichende Eigenschaften. Das liegt am unterschiedlichen Polymerisationsgrad und an den oft verschiedenartigen Füllstoffen, Weichmachern oder Stabilisatoren.
Bei der Verarbeitung von Thermoplasten kommt es auf eine gute Temperaturkonstanz an, denn bei Überschreitung eines bestimmten Temperaturbereiches beginnt die Zersetzung des Materials. Der Temperaturkontrolle und der automatischen Temperaturregelung muß deshalb an Plastverarbeitungsmaschinen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Thermoplaste werden meist auf Strangpressen, Spritzgußmaschinen oder Kalandern verarbeitet. Auf Strangpressen können beispielsweise Rohre hergestellt werden. Der gemahlene und granulierte Plast wird von der Preßschnecke erfaßt, er erweicht durch die Heizung, wird durch die immer steiler werdenden Windungen der Preßschnecke zusammengedrückt und gelangt schließlich zur Ringdüse, in der sich ein Dorn befindet. Die Dicke des Dorns bestimmt die Wandstärke der Rohre. Ein von außen angelegtes Vakuum verhindert das Zusammenfallen des noch warmen und deshalb weichen Rohres, das dann in einer Kühlwanne erstarrt und anschließend in Stücke gewünschter Länge zersägt wird.

Folien und Platten entstehen in Kalandern. Das vorgewärmte Material durchläuft die geheizten Walzenpaare des Kalanders und erhält so die gewünschte Form und Stärke. Durch spezielle Walzen kann die Oberfläche mit verschiedenen Dekors versehen werden. Während die Strangpresse eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht, arbeitet die Spritzgußmaschine periodisch. In der Zeit, in der der Kolben zurückgeht und sich der Kolbenraum mit neuem Granulat füllt, erstarrt der in die Form eingepreßte Plast und wird danach ausgestoßen. Solche Maschinen garantieren eine hohe Arbeitsproduktivität.

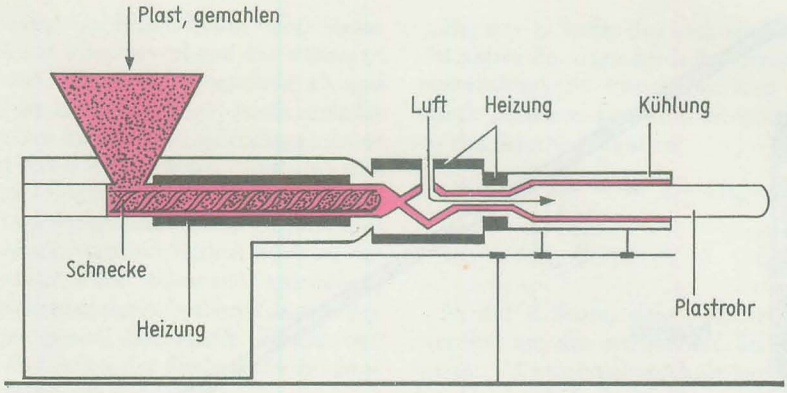
### 7.4.1. Aufbau und Abbau von Polystyrol

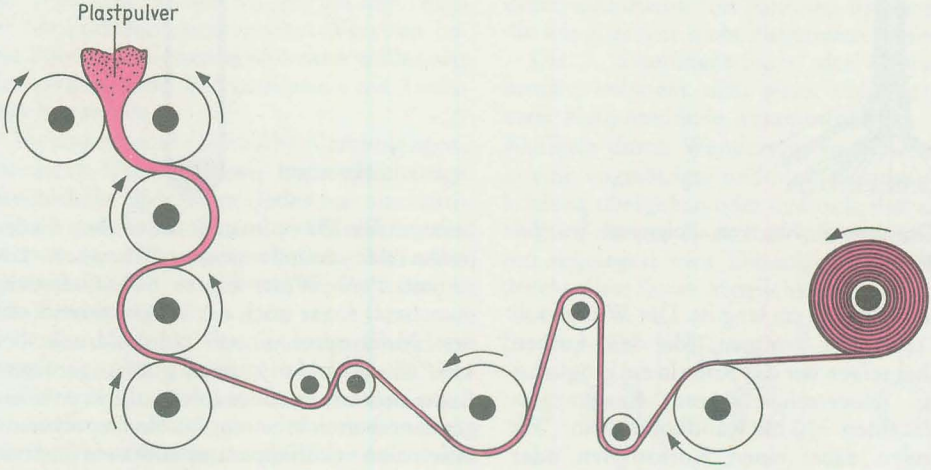
Spulen, Röhrensockel, Abdeckplatten, Skalen, Kabelschellen, Akkumulatorenkästen, Werkzeuggriffe, Tonband- und Filmspulen, Lampengehäuse, Klemmleisten, Behälter, Rasierapparate, Spielzeug, Eßgeschirr, Salatbestecke, Möbelbeschläge, Puderdosen, Flaschenkappen, Gehäuse, Schalterknöpfe, Füllfederhalter . . . Die Liste ist noch lange nicht zu Ende, denn Polystyrol kann auch als Folie in Dicken von $\frac{2}{100}$ mm im Kondensatorbau und als Styroporschaum zur Isolation in der Kältetechnik Verwendung finden. Wir wollen uns für die folgenden Versuche eine Menge möglichst ungefärbter Polystyrolstücke beschaffen. Vielleicht ist irgendwo ein Blumenuntersetzer, eine Kompottschale oder eine Tonbandspule entzweigegangen. Wenn wir nicht genau wissen, ob wir Polystyrol vor uns haben, machen wir schnell die Brennprobe – rußende Flamme, blumiger, süßlicher Geruch verraten das Polystyrol. Haben die Gegenstände beim Hinwerfen einen metallischen Klang, so können wir sicher sein, daß es das gesuchte Material ist.

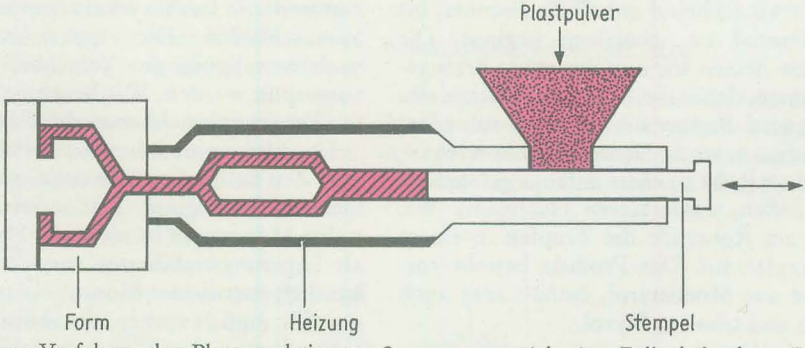
Das Polystyrol entsteht wie auch die anderen Thermoplaste durch Polymerisation. Dabei vereinigen sich gleichartige Moleküle des Monomeren, die aufgrund ihrer Doppelbindung reaktionsfreudig sind, zum Polymeren. Nebenprodukte entstehen nicht. Die Polymerisation verläuft über zahlreiche Zwischenstufen. Zu Beginn werden Dimere, dann Trimere, Tetramere usw. gebildet.

Wenn wir nun umgekehrt Polystyrol auf eine Temperatur von mehr als 90 °C erhitzen, tritt ein Zerfall des Polymeren ein. Das Polymere wird über Zwischenstufen bis zum Monomeren abgebaut. Der Vorgang, den man »Depolymerisation« nennt, soll uns nun beschäftigen.

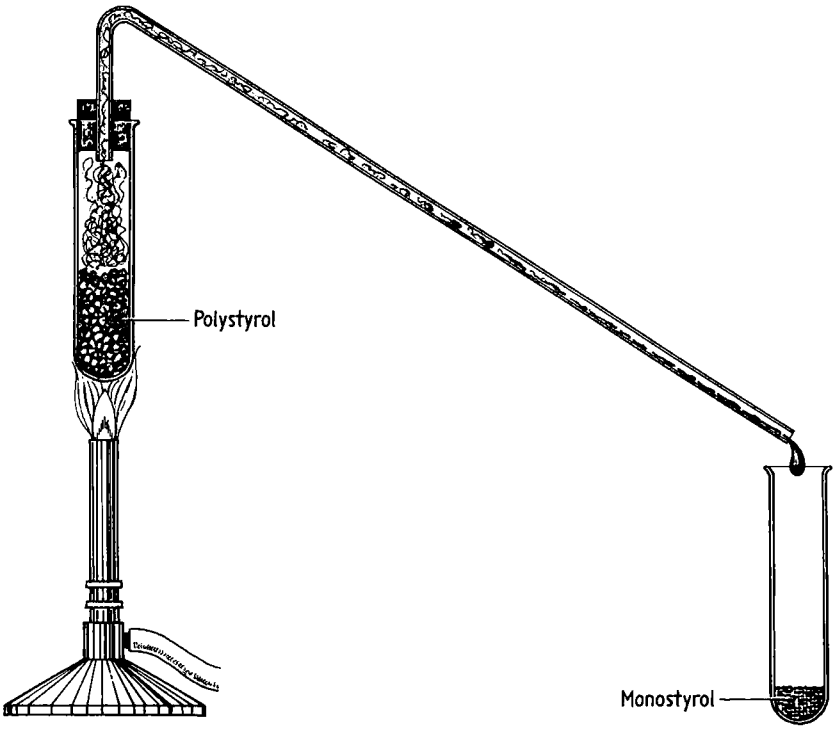
*Depolymerisation von Polystyrol.* Wir biegen uns ein Glasrohr (lichte Weite 4 mm) so, daß der eine Schenkel 5 cm, der andere we-




7.7. Moderne Verfahren der Plastverarbeitung: Strangpresse (oben), Folienkalander (Mitte), Spritzgußmaschine (unten).




7.8. Depolymerisation von Polystyrol im Reagenzglas

nigstens 35 bis 40 cm lang ist. Der Winkel soll etwa 120 Grad betragen. Mit dem kurzen Schenkel setzen wir das Rohr in ein möglichst großes schwerschmelzbares Reagenzglas oder in einen 200 ml Rundkolben ein. Wir verwenden dabei einen Korkstopfen oder einen mit Aluminiumfolie umwickelten Gummistopfen. Das Reagenzglas bzw. den Kolben füllen wir zu $\frac{2}{3}$ mit Polystyrolstücken. Dann erhitzen wir fächelnd mit einem Brenner, bis das Material zu schmelzen beginnt. Die Schmelze heizen wir nun mit etwas kräftigerer Flamme, damit die Depolymerisation eingeleitet wird. Beginnt die Schmelze zu sieden, so entweichen weiße Dämpfe und kondensieren in dem Rohr zu einer anfangs gelblichen, später hellen, wasserklaren Flüssigkeit. Wir fangen am Rohrende die Tropfen in einem Reagenzglas auf. Das Produkt besteht vorwiegend aus Monostyrol, enthält aber auch dimeres und trimeres Styrol.

Wer die Depolymerisation in etwas größerem Maßstab betreibt und vielleicht die Temperatur der Dämpfe mißt oder den Siedepunkt der aufgefangenen Flüssigkeit bestimmt, kann Werte bis zu 310 °C finden, manchmal sogar noch darüber, während reines Monostyrol unter Normaldruck bei 145 °C siedet. So können gut ausgerüstete Experimentatoren oder solche, die in Arbeitsgemeinschaften arbeiten, für die Depolymerisation eine Schliffapparatur aufbauen und mit angelegtem Vakuum arbeiten. Die Handhabung von Vakuumapparaturen erfordert große experimentelle Erfahrung und setzt einwandfreie Geräte voraus, um Implosionen auszuschließen. Die Apparaturen müssen nach Beendigung der Versuche mit Benzen ausgespült werden. Wir beachten dabei dessen Feuergefährlichkeit und Giftigkeit.

Das Monomere können wir nicht über längere Zeit aufheben, da es sonst wieder zu polymerisieren beginnt. Das industriell hergestellte Monostyrol ist meist mit Hydrochinon als Lagerungsstabilisator versetzt. Wer also käuflich erworbenes Monostyrol polymerisieren will, muß es vorher entstabilisieren. Dazu schüttelt man das Monostyrol mit verdünnter, etwa 10- bis 15%iger Natronlauge, um

den Stabilisator zu lösen. Beim Stehenlassen trennt sich das Monostyrol von der wäßrigen Laugenphase. Wir gießen vorsichtig ab und entfernen die restliche Lauge durch mehrfaches Waschen mit Wasser. Allerdings nimmt das Styrol dabei etwas Wasser auf, das sich aber durch Schütteln mit Kaliumchloridstückchen wieder entfernen läßt. Es empfiehlt sich, das Monostyrol schließlich noch zu destillieren. Das sollte schonend geschehen, deshalb ist diesmal der Arbeit im Vakuum der Vorzug zu geben. Bei einem Druck von $133 \cdot 10^2$ Pa beträgt der Siedepunkt des Monostyrols nur noch etwa 80 °C.

*Aufbau von Polystyrol.* Das wasserklare Monostyrol, das wir in dem soeben geschilderten Versuch erhielten, wollen wir nun umgekehrt zu Polystyrol umsetzen. Ehe wir damit beginnen, machen wir uns mit der Theorie der Polymerisation vertraut. Von den vielen Polymerisationsmöglichkeiten wollen wir die »radikalische Polymerisation mit Initiator« betrachten.

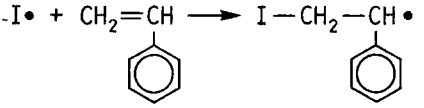
Initiatoren sind chemische Verbindungen, die durch Wärme in zwei meist gleichartige Bruchstücke übergehen. Jedes hat ein »aktives Zentrum«, das es auf die Moleküle des Monomeren übertragen und dadurch den Beginn (initium, lat. = Anfang) der Polymerisation auslösen kann.

Bereits 1922 hat der deutsche Chemiker Staudinger eine Theorie entwickelt, die uns die Verknüpfung der Moleküle des Monomeren zu linearen Makromolekülen verständlich macht. Dabei werden drei Stufen unterschieden, die man als Staudinger-Stufen bezeichnet. In einer Vorstufe zerfällt der Initiator. Wenn wir ihm die Symbolik I-I geben, wobei der Bindungsstrich ein bindendes Elektronenpaar bedeutet, so kann dieser Zerfall durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$I - I \rightarrow I \cdot + \cdot I$$

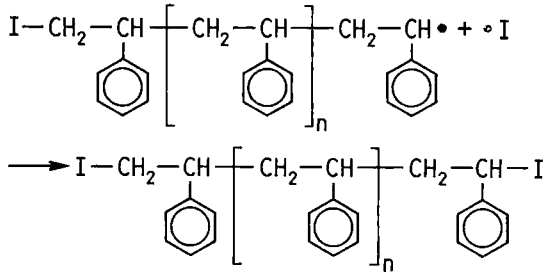
Die Initiatorreste besitzen je ein nicht gepaartes Elektron und sind dadurch besonders reaktionsfähig (aktives Zentrum).

Bei der 1. Stufe, der »Startreaktion«, wird das aktive Zentrum des Initiators auf ein Monostyrolmolekül übertragen und dieses dadurch aktiviert. Der Initiatorrest lagert sich an das Styrolmolekül an.



In der 2. Stufe, dem »Kettenwachstum«, werden an die aktivierten Styrolmoleküle weitere Monostyrolmoleküle angelagert, wobei das aktive Zentrum stets am Kopf des letzten Moleküls der Kette zu finden ist. (vgl. Gleichung unten links)
Dieser Vorgang wiederholt sich, und es kommt zur Bildung von Ketten, deren Länge durch eine Reihe von Faktoren bestimmt ist, die wir aber hier nicht diskutieren können.

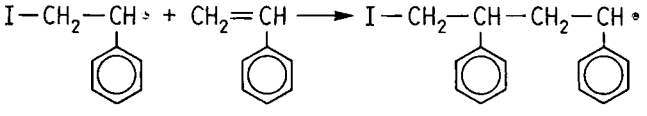
Die 3. Staudinger-Stufe, der »Kettenabbruch«, vollzieht sich, wenn sich entweder zwei Kettenradikale zusammenlagern, zwei Radikale durch Wanderung von H-Atomen in eine ungesättigte und eine gesättigte Verbindung übergehen oder dadurch, daß an das aktive Zentrum eines Radikals ein Initiatorrest angelagert wird. Die folgende Gleichung drückt diese letzte Möglichkeit aus.



Polymerisationsgrad n = 2000...8000

Polystyrol wurde bereits in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts hergestellt, und auch Liebig hat sich mit ihm beschäftigt. So ist es verständlich, daß von allen Polymeri-

Kettenwachstum

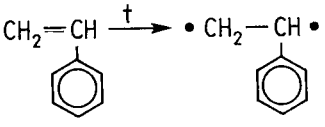


sationen die des Styrols bisher am ausführlichsten untersucht wurde.

Auch wir wollen nun beginnen, aus dem selbstbereiteten wasserklaren Monostyrol das Polystyrol herzustellen. Für viele unserer Leser taucht ein wahrscheinlich unüberwindliches Problem auf, die Beschaffung eines geeigneten Initiators. Die Industrie setzt meist Dibenzoylperoxid (DBPO) ein. Es dürfte bei Polystyrolen der vorteilhafteste Initiator sein. Für uns ist es kaum beschaffbar. Teilnehmer an Arbeitsgemeinschaften lernen es möglicherweise kennen. Dabei ist folgendes zu beachten: Trockenes DBPO ist eine explosive Substanz. Deshalb wird es meist in angefeuchtetem Zustand gehandelt und muß vor dem Einsatz vorsichtig getrocknet werden.

Monostyrolproben von je 5 bis 10 g können dann in Reagenzgläsern mit wechselnden Initiatorkonzentrationen(0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 und 1,00%) versetzt und bei 80 °C polymerisiert werden. Ein Trockenschrank leistet dabei gute Dienste. Nach etwa 24 bis 62 Stunden ist der Vorgang abgeschlossen. In den Reagenzgläsern befindet sich das gelbliche Polystyrol, das durch »Blockpolymerisation« entstanden ist.

Auch Kaliumperoxydisulfat (Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$) und Wasserstoffperoxid sind Initiatoren, die sich für Polymerisationen eignen. Eine Vereinigung von Styrolmolekülen ist gleichfalls ohne Initiator möglich, weil das Monomere bereits durch Zufuhr von Wärmeenergie aktiviert werden kann.



Wir wollen eine Polymerisation mit Wasserstoffperoxid als Initiator durchführen. Auf einen kleinen Kolben von 100 bis 200 ml Inhalt setzen wir einen Rückflußkühler auf. Er soll eventuell entweichendes Monostyrol zurückhalten. Ein einfacher Liebigkühler oder auch ein genügend langes Glasrohr (ausprobieren!) erfüllt diese Aufgabe. Wir verwenden Stopfen aus Kork oder umwickeln Gummistopfen mit Aluminiumfolie. In den Kolben geben wir eine Mischung aus 30 g Monostyrol und 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und erhitzen in einem Sandbad einige Stunden lang. Wir beobachten, wie die Masse allmählich zäher und schließlich beim Abkühlen fest wird. Wenn wir den Kolben nicht zerstören wollen, so müssen wir das Polystyrol vor dem Ausgießen erneut schmelzen. Zurückbleibende Reste lassen sich mit Benzen herauslösen.

Die Autoren haben ihre Polymerisationsversuche mit DBPO als Initiator durchgeführt. Sie setzten Initiatormengen zwischen 0,05 und 2,00% ein und polymerisierten bei 80 und 110 °C zwischen 24 und 62 Stunden in einem Trockenschrank. Die relativen Molmassen der Proben wurden von uns nach entsprechender Vorbehandlung mit einem Ostwaldviskosimeter bestimmt. Sie lagen zwischen 5000 und 55 000 g · $mol^{-1}$, erreichten also nicht die Werte der technischen Produkte.

Von unserem selbsthergestellten Polystyrol untersuchen wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften und vergleichen die Ergebnisse mit den in den Tabellen angegebenen Werten. Wichtig ist es, zu wissen, daß sich Polystyrol in einer Reihe organischer Verbindungen (Benzen, Aceton, Tetrachlormethan und Methylbenzen) löst. So lassen sich Polystyrolartikel gut kleben, wenn wir die zu verbindenden Flächen mit Benzen anlösen und danach unter leichtem Druck zusammenpressen.

Polystyrol ist hart, leicht und durchsichtig und zeigt einen schönen Oberflächenglanz. Es ist geruchlos, geschmacklos und physiologisch unbedenklich, deshalb wird es gern zu Geschirr und zu Behältnissen für Lebensmittel verarbeitet. Von Nachteil ist seine Sprödigkeit und die geringe mechanische Festigkeit. Die sogenannten »schlagfesten Polystyrole« sind Copolymerisate (Polymerisatmischungen) von Polystyrol und bestimmten Kautschuken, bei denen verständlicherweise das Polystyrol überwiegt, während man umgekehrt in der Kautschukindustrie bei den Buna-S-Sorten Kautschuk mit Styrol copolymerisiert.

Polystyrol wird im Kombinat VEB Chemische Werke Buna hergestellt. Der Ausgangsstoff Styrol entsteht unter anderem karbidchemisch bei der Tetramerisation von Ethin oder petrolchemisch aus Benzen und Ethen.

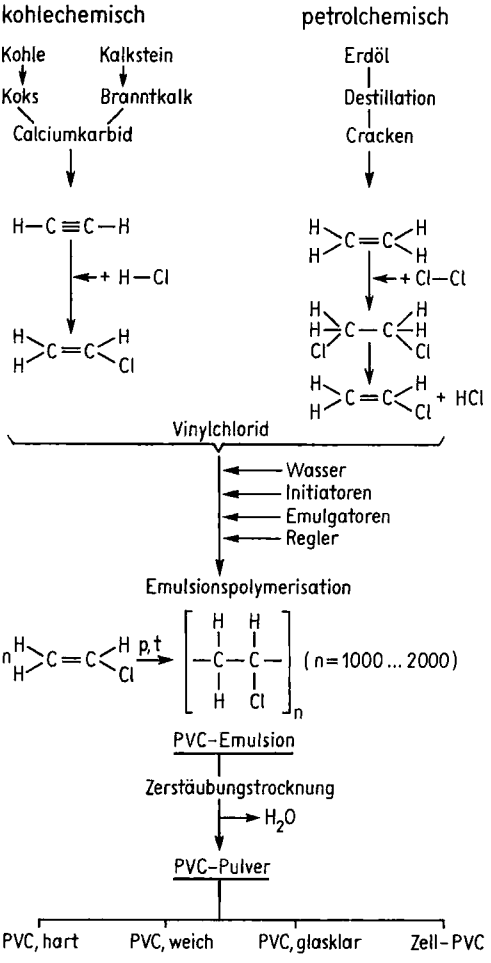
### 7.4.2. PVC als wichtigster Plast

Polyvinylchlorid, oder kurz PVC genannt, nimmt in unserer Republik den ersten Platz unter den Plasten ein. Es zählt zu den Massenplasten. Die Herstellung des Ausgangsstoffes Vinylchlorid erfolgte früher ausschließlich auf karbidchemischem Wege durch Addition von Chlorwasserstoff an Ethin. Bei der petrolchemischen Herstellung geht man vom Ethen aus, das zunächst durch Addition von Chlor in 1,2-Dichlorethan übergeführt wird, aus dem anschließend durch eine Eliminierung von Chlorwasserstoff das Monochlorethen entsteht. Das in unserer Republik verarbeitete Vinylchlorid kommt ausschließlich aus dem Kombinat VEB Chemische Werke Buna. Dort, wie auch im VEB Chemiekombinat Bitterfeld und im VEB Eilenburger Celluloid-Werk, entsteht nach dem folgenden Schema PVC-Pulver, das durch Zusatz oder besondere Bearbeitungsverfahren zu vier Typen PVC verarbeitet wird, aus denen sich wiederum eine große Palette von Produkten bereiten läßt.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von PVC wurden erst in den letzten Jahren voll ausgenutzt. PVC selbst ist schon lange bekannt. Dr. Klatte entwickelte bereits 1912 die Produktionsgrundlagen. 1926 wurde es erstmals technisch hergestellt, doch erst 1934 begann die großtechnische Produktion in Bitterfeld, Schkopau und Ludwigshafen.

Im Weltmaßstab gesehen, lag PVC bis etwa 1962 an zweiter Stelle hinter dem Polystyrol. Zwei Jahre lang hielt es dann (bezogen auf den prozentualen Anteil an der Weltproduktion) die Spitze, ist aber seitdem von den Polyolefinen, zu denen auch das Polyethylen gehört, überholt worden.

Trotz einiger negativer Eigenschaften – hier sind vor allem die geringe Licht- und Wärmebeständigkeit zu nennen – ist PVC vielseitig einsetzbar. Durch Zusätze des Weichmachers Dialkylphosphorostearat wurde seine Kältebeständigkeit auf – 45 °C erhöht und damit die Anzahl der Verwendungsmöglichkeiten weiter vergrößert. Bei nicht stabilisiertem PVC liegt der Gebrauchstemperaturbereich lediglich zwischen – 10 °C und + 60 °C. Die gute Beständigkeit von PVC gegenüber




7.9. Übersicht zur kohlechemischen und petrolchemischen Herstellung von PVC

Chemikalien (Salzlösungen, verdünnte und konzentrierte Laugen und Säuren, letztere sofern sie nichtoxydierend sind), gegen Mineralöle, Alkanole und Benzine wird auch im chemischen Apparatebau genutzt. So ist es möglich, Behälter, die nicht temperaturbeansprucht sind, durch PVC-Folien korrosionsbeständig auszukleiden und dadurch wertvolle Metalle, wie z. B. Blei, einzusparen. Ähnliches gilt auch für Rohrleitungen.

Der Fotoamateur schätzt die Entwicklerschalen aus PVC-hart. Der Ingenieur für Verpackungswesen nutzt PVC-Behältnisse in großem Maßstab, und im Bauwesen hat sich

PVC für Dachrinnen, Regenfallrohre und für die sanitäre Installation gut bewährt. Die Kabelindustrie kann ohne PVC-weich nicht mehr auskommen, und unser gewaltiges Neubauprogramm, das der IX. Parteitag der SED beschloß, läßt sich unter anderem auch nur dann verwirklichen, wenn die Chemiewerker in Buna und Bitterfeld die erforderlichen Quadratmeter an Fußbodenbelag aus PVC-weich liefern können. Die Täschnerwarenindustrie mit ihren häufig wechselnden Modellen und Dekors ist ebenso auf die Kunstlederfolien aus PVC angewiesen wie jene Betriebe, die Polstermaterial für Bus, Bahn und PKW herstellen.

*Versuche mit PVC.* Wir besorgen uns Streifen von PVC-hart von einem Klempner. PVC-weich haben wir meist im Haushalt als Folien, Reste von Tischdecken, Einkaufsbeuteln usw. Wir prüfen zunächst das thermische und mechanische Verhalten sowie die Beständigkeit gegenüber Chemikalien.

Anschließend wollen wir uns darin üben, PVC-Teile durch Schweißen miteinander zu verbinden. Zum »Heißluftschweißen« brauchen wir »Schweißdraht«, den wir uns in Form dünner Streifen aus Hart-PVC-Folie schneiden. Klempner verwenden ein Heißluftschweißgerät, in dem ein von einem Gebläse kommender Luftstrom elektrisch auf etwa 220 °C aufgeheizt wird. Wir behelfen uns, indem wir ein Metallrohr durch einen Brenner mit Schlitzaufsatz heizen und durch dieses Rohr mittels Gummigebläse, Membranpumpe oder durch Blasen mit dem Mund Luft hindurchdrücken. Ein Lötrohr, das wir in ein Stativ spannen, ist dafür gut geeignet, weil es an einem Ende schon abgebogen und mit einer Düse versehen ist. In dem heißen Luftstrom bewegen wir die zu verschweißenden PVC-Teile, deren Nähte wir mittels einer Feile v-förmig angeschrägt haben. Der Schweißdraht schmilzt, läuft zwischen die Nähte und sorgt für eine dauerhafte Verbindung. Die überstehende Wulst läßt sich mit einer Feile beseitigen.

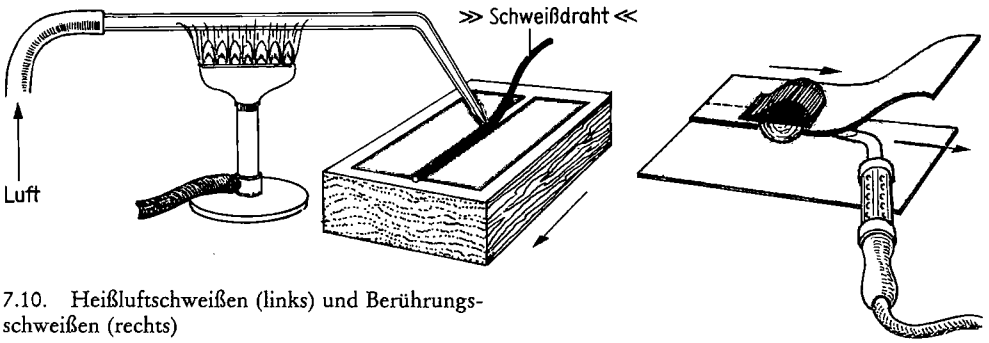
Folien verbinden wir durch »Berührungsschweißen«. Wir schweißen nicht auf Stoß, sondern überlappend. Zwischen den überlappenden Folien fahren wir mit einem auf 220 °C erhitzten Metallstück (Lötkolben) hindurch. Das erweichte Material drücken wir mit dem Finger (Vorsicht!) oder einer Holzrolle fest zusammen.

Nach einiger Übung wird uns die Bearbeitung von PVC gut gelingen, und wir können unsere Fertigkeiten bei der Herstellung von einfachen Geräten wie Halbmikroreagenzglasgestellen, Ablagen für Pipetten, kleinen Schalen usw. nutzen, wobei es sich natürlich auch anbietet, manche Teile durch Kleben zu verbinden. Kleinabfüllungen von PVC-Kleber erhalten wir in Drogerien.

### 7.4.3. Organisches Glas aus Piesteritz

Wenn wir im Lexikon unter »Glas« nachschauen, finden wir die kurze, prägnante Erklärung: »Ein aus dem Schmelzfluß hergestellter lichtdurchlässiger, spröder Stoff, ein Gemenge aus Kieselsäure und Metalloxiden.« Glas ist ein anorganischer Stoff. Es hat als hervorstechende Eigenschaft eine gute Lichtdurchlässigkeit, läßt sich aber schwer bearbeiten und ist zerbrechlich. Das »organische Glas«, von dem wir hier berichten, hat diese negativen Eigenschaften nicht. Es ist kein Glas im Sinne des Lexikons, sondern ein Thermoplast, ein Polymethacrylsäuremethylester, der eine gute Lichtdurchlässigkeit auch für Ultraviolettlicht besitzt.

Von Dr. Bauer in Darmstadt erfunden, kam das Polymere in Tafeln und Blöcken als Plexiglas auf den Markt und wurde bald in vielen Industriezweigen ein unentbehrliches Material. Plexiglas wurde früher ausschließlich im Gebiet der heutigen BRD hergestellt und war demzufolge in der DDR zunächst Mangelware. Heute haben wir im VEB Stickstoffwerk Piesteritz einen hochmodernen Betriebsteil, die sogenannte O-Glasanlage. In ihr wird nach einem vom »Kollektiv Versuchslabor« unter Leitung des Verdienten Erfinders Arthur Lehmann entwickelten Verfahren der glasklare Ester hergestellt, der als Piacryl im Handel ist. Eine seiner hervorragenden Eigenschaften ist die Lichtdurchlässigkeit, die mit über 90% höher liegt als bei den Silikatgläsern. Auch UV- und Röntgenstrahlen werden von Piacryl weitgehend durchgelassen. Da es außerdem fest und zäh zugleich ist, wird es als bruchsicheres Glas im Flugzeug-, Fahrzeug-, Boots- und Maschi-




7.10. Heißluftschweißen (links) und Berührungsschweißen (rechts)

nenbau verwendet. Viele Gegenstände, wie Uhrengläser, Schutzbrillen, Apparaturen, Modelle, Haushaltgegenstände und Schmuck werden aus ihm gefertigt. Es ist leicht, sehr gut bearbeitbar und relativ beständig gegen chemische Einflüsse. Deshalb wird es in der Zahnmedizin schon seit langem als Material für Zahnprothesen eingesetzt. Aber auch als Knochenersatz (Kniescheiben, Nasenbeine, Schienbeine, Hüftgelenke) hat es sich schon oft bewährt. Auf seine Verwendung als Wundschnellverschluß wiesen wir bereits früher hin. Die Spielwarenindustrie fertigt Linsen und Prismen für Optikbaukästen aus Piacryl, und es gibt schon vereinzelt Bestrebungen, in der Kameraindustrie Glas durch Piacryl zu ersetzen.

## 7.5. Chemiefasern kleiden uns schöner und besser

An einem sonnigen Frühjahrstag des Jahres 1801 ging im Hafen der südaustralischen Stadt Sydney ein Segler vor Anker. Sein Kapitän, der englische Leutnant Mac Arthur, brachte ein Dutzend Merino-Wollschafe spanischer Zucht mit. Schafe waren bis dahin in Australien nicht bekannt. Heute hat Australien mit etwa 140 Mill. Stück den größten Schafbestand aller kapitalistischen Länder und liefert jährlich 700 000 t Wolle, das sind etwa 30% der Welterzeugung.

Bereits im Jahre 1765 hatte ein Schäfer aus Stolpen in Sachsen eine Herde von 92 Schafböcken und 128 Muttertieren in einem 6 Wochen währenden Fußmarsch von Hamburg heimwärts getrieben. Die Schafe stammten aus der spanischen Provinz Estramadura.

Durch die Anpaarung der spanischen Merinos an die deutschen Landschafe konnten bei uns inzwischen Tiere gezüchtet werden, die einen höheren Fleisch- und Wollertrag erbringen als ihre spanischen Vorfahren.

Auf dem Gebiet der DDR werden zur Zeit etwa 2 Mill. Schafe gehalten. Zahlreiche unserer volkseigenen Güter haben eine vorbildliche Schafzucht. Zuchttiere werden von ihnen in viele Länder der Welt und auch nach Australien exportiert. Ein Merino-Muttertier gibt pro Schur 4½ bis 5 kg Wolle mit einem Reinwollgehalt von 42 bis 44%, ein Schafbock über 7 kg. Ein Wollpullover wiegt rund 300 g, eine Strickjacke 500 bis 700 g. Aus der bei uns gewonnenen Wolle könnte man jährlich 20 Mill. Pullover oder 10 bis 12 Mill. Strickjacken herstellen. Strickjacken sind aber letztlich nur eine der vielen Verarbeitungsmöglichkeiten für Wolle; Teppiche, Decken, Strümpfe, Unterbekleidung, Kleider- und Anzugstoffe und vieles andere mehr treten an ihre Seite.

In den letzten 100 Jahren hat sich die Bevölkerung der Erde verdoppelt. Die Bedürfnisse der Menschen sind aber so enorm gestiegen, daß die Produktion von Naturfasern, Wolle, Baumwolle, Naturseide, Flachs, Hanf und verschiedenen Tierhaaren nicht mehr ausreichte. Das Aufkommen an Naturfasern stieg in den letzten 40 Jahren um 25%, die Nachfrage aber um 100%.

Die Chemie hat hier teilweise geholfen, dieses Mißverhältnis zu beseitigen. Etwa 45% des Faserstoffaufkommens werden, im Weltmaßstab gesehen, von den Chemiefasern erbracht. Während sich die Produktion der Naturfaserstoffe in den letzten Jahren nur unwe-

sentlich veränderte (Baumwolle etwa 13 000 kt/Jahr; Wolle etwa 1 500 kt/Jahr und Naturseide etwa 4 kt/Jahr), betrugen die jährlichen Wachstumsraten bei Chemiefasern zuweilen 15 bis 20%. Mit einem Anteil von 93% aller Chemiefasern beherrschen vier Faserstoffarten den Weltmarkt. Es sind Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Viskosefaserstoffe. Man nennt sie auch die »großen Vier«. Daran wird sich in den nächsten Jahren nicht allzuviel ändern.

Folgende Vergleiche helfen uns verstehen, warum Chemiefasern so bedeutungsvoll sind. Setzen wir den Arbeitsaufwand für Polyamidseide gleich 100%, beträgt er bei Viskosekunstseide 60%, bei Wolle hingegen 450% und bei Naturseide sogar 25 000%.

In der Natur beträgt der Längenzuwachs an Fasern in 3 Monaten durchschnittlich 30 mm. Durch eine Spinndüse in einem Chemiefaserbetrieb lassen sich aber pro Minute bis 5000 m Fäden herstellen.

### 7.5.1. Fasern unter der Lupe

Fasern bestehen meist aus geradkettigen Riesenmolekülen mit hohem Polymerisationsgrad. Ihrer chemischen Natur nach sind sie sehr unterschiedlich. Entsprechend ihrem Vorkommen und ihrer Gewinnung teilen wir sie heute in drei Gruppen ein:

1. die natürlichen Fasern
Wolle und Seide, bestehend aus Eiweißen; Baumwolle, Flachs und Hanf aus Cellulose;
2. die halbsynthetischen Fasern
entstanden durch Umwandlung von Naturstoffen; verschiedene Kunstseiden und Zellwolle aus Cellulose; Eiweißkunstfasern aus Casein;
3. die vollsynthetischen Fasern,
hochmolekulare chemische Verbindungen, hergestellt aus Monomeren,
PeCe-Fasern, Polyamidfasern, Polyacrylnitrilfasern, Polyesterfasern.

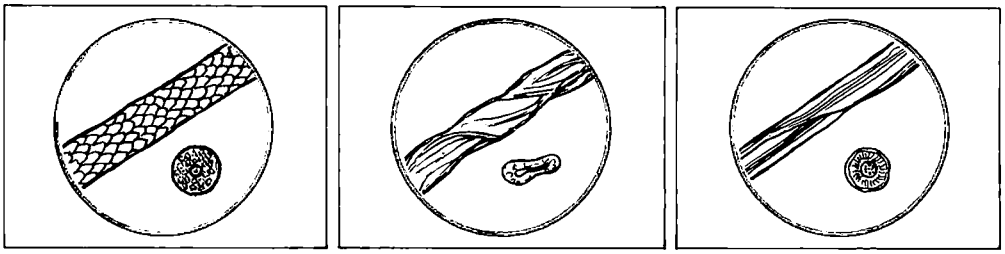
Der chemische Charakter der Fasern bestimmt ihre Beständigkeit, Anfärbbarkeit und Quellbarkeit. DieQuellbarkeit wiederum beeinflußt die elektrischen Eigenschaften und die Festigkeit in nassem Zustand. Die Wärmeisolation wird durch die Gesamtstruktur und die Art der Oberfläche bestimmt, denn Fasern mit glatter Oberfläche liegen dichter gepackt nebeneinander als solche, die wie Wolle gekräuselt sind oder einen spiraligen Bau haben. Die eingeschlossene Luftmenge in Geweben aus Fäden mit glatter Oberfläche ist also gering und damit auch die Wärmeisolation. Außerdem erfolgt der Wärmeaustausch durch Luftströmung bei Geweben aus glatten Fasern leichter.

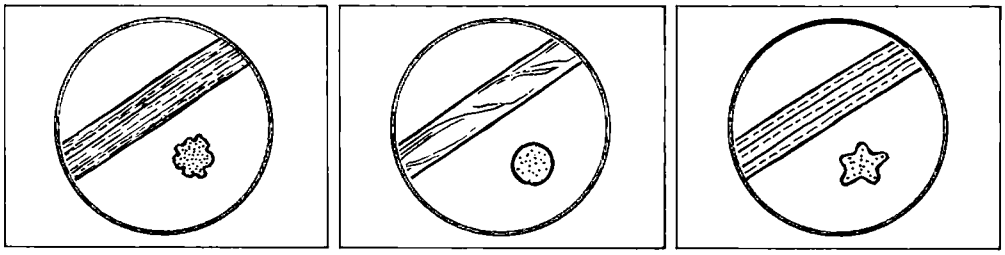
An der Oberflächenbeschaffenheit können wir oft schon erkennen, welche Faserart wir vor uns haben. Wir beschaffen uns verschiedene Gewebe- oder Garnproben, zupfen mit einer Pinzette aus den Fäden einige Fasern und betrachten diese mit einer starken Lupe oder, besser, mit mittlerer Vergrößerung (200- bis 400fach) unter dem Mikroskop. Abbildung 7.10. zeigt uns drei wichtige Naturfasern und drei Chemiefasern. Wir erkennen recht deutlich die Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Es wurden auch Faserquerschnitte mit eingezeichnet. Sie sind das Ergebnis der Betrachtung von Mikrotomschnitten eingebetteter Fasern. Oft mußten darüber hinaus elektronenmikroskopische Untersuchungen herangezogen werden, um die Aussagen zu erhalten, die im folgenden Abschnitt zusammengetragen wurden.

*Wir untersuchen Fasern.* Die Wollfaser ist ein dreischichtiges Gebilde. Sie ist außen mit einer Schuppenschicht bedeckt, darunter liegt die Spindelzellenschicht, die aus vielen Einzelzellen zusammengesetzt ist. Ein Markstrang bildet den Mittelteil. Chemisch gesehen, besteht die Wollfaser vorwiegend aus Keratin, einem tierischen Eiweiß mit einem Schwefelgehalt von 4 bis 5%.

Wir wollen den Schwefel in Schafwolle nachweisen, indem wir eine trockene Wollprobe im Reagenzglas erhitzen und in die Dämpfe ein feuchtes Bleiethanatpapier halten oder etwas Wolle in 5%iger Natronlauge lösen und die Lösung mit Bleiethanatlösung versetzen. In beiden Fällen tritt Schwarzfärbung durch Bleisulfid auf. (Vorsicht! Bleiethanat ist giftig!)

Besonders gute Hinweise auf die Art der Fasern erhalten wir durch die Brennprobe. Mutters Flick- und Stopfkasten liefert das Untersuchungsmaterial, Kerze und Pinzette sind die Arbeitsgeräte. Wir halten den Faden




7.11. Mikroskopische Abbildung von Fasern und Faserquerschnitten

in den Flammenrand, nehmen ihn sofort wieder heraus, stellen fest, ob er brennt, blasen die Flamme aus und prüfen den Geruch der entstehenden Schwaden. Beim Erhitzen von Proben im trockenen Reagenzglas erhalten wir eine größere Menge an Zersetzungsprodukten, die es uns ermöglicht, ihre Reaktion mit Lackmuspapier zu prüfen.

Wollfäden brennen langsam. Die Fäden blähen sich auf, der Rückstand ist kohligschwarz. Der Geruch erinnert an verbrannte Haare. Die Dämpfe reagieren alkalisch. Wolle ist gegen sehr verdünnte Säuren unempfindlich, wird aber von konzentrierten Säuren und starken Laugen zerstört. Schafwolle gibt mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme eine intensive Gelbfärbung (Xanthoproteinreaktion, Nachweis von Eiweiß); beim Einlegen der mit Wasser abgespülten gelben Fasern in konzentriertes Ammoniumhydroxid werden sie orange.

Naturseidenfäden, die uns die Raupe des Maulbeerspinners liefert, indem sie aus zwei Spinnwarzen an der Unterlippe einen klaren, farblosen Saft ausdrückt, der an der Luft erhärtet, bestehen zu 75% aus dem schwefelfreien Eiweiß Fibroin, ferner aus dem Eiweiß Serizin und enthalten etwa 2% Fett und Wachs. Der Faden ist dreischichtig, er besteht aus einem Mantel, der Rindenschicht und der Zentralzone. Äußerlich ist er glatt. Bei der Brennprobe verhält sich Naturseide ähnlich wie Wolle. Ihre Beständigkeit gegenüber Alkalien ist etwas größer als die der Wolle. Durch die Xanthoproteinreaktion weisen wir nach, daß Naturseide aus Eiweißmolekülen besteht.

Baumwolle ist in gereinigtem Zustand fast reine Cellulose. Die Baumwollstaude liefert uns mit ihren weichen einzelligen Samenhaaren die begehrte Baumwolle. Eine Baumwollfaser ist nur 12 bis 40 µm dick. Sie besteht aus mehr als 100 feinsten Fäserchen, den Fibrillen. Jede Fibrille ist wiederum aus mehr als 4000 kleineren Strukturelementen, den Micellen, aufgebaut. Viele Fibrillen bilden zusammen eine Lamelle. Zwischen Micellen, Fibrillen und Lamellen bestehen zahlreiche Hohlräume, in die Wasser, Farbstoffe und Chemikalien eindringen können. Die Feuchtigkeitsaufnahme der Baumwolle liegt bei 8 bis 9%, das bestimmt die positiven Trageeigenschaften von Kleidungsstücken aus Baumwolle mit. Es muß aber betont werden, daß der Feuchtetransport durch Gewebe von

Tabelle 8

# Schnellnachweisplan für Textilfasern

Vorprüfung → Salzsäure konzentriert, kochend (5 bis 10 Min.) (mit Glasstab!)

Gruppentrennung → **I. Löslich, zerfallend oder völlig deformiert (Wolle)**

Faserherkunft → Natürliche und Chemiefasern (aber auch Polyamide)

Fasergruppen → Chemiefasern auf Cellulose- und Eiweißbasis
Acetat-, Viskose-, Kupfer-Reyon, Zellwolle, Caseinfasern
Sojafasern, Caseinseide
Naturfasern:
Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide, Tussahseide

↓

trockene Destillation

↓

## A. Sauer

**Cellulosefasern**

Acetat-, Viskose-, Kupfer-Reyon, Zellwolle
Baumwolle, Leinen

1. Eisessig, kalt —gelöst→ Acetat-
   (ungelöst 2 bis 3)
2. Salzsäure, konz., kalt
   (ungelöst 3)
   a) —gelöst→ Kupfer-
   b) —gelöst→ Viskose-Reyon
3. Schwefelsäure, konz., kalt
   (weiter Gruppe B)
   a) —gelöst→ Baumwolle
   b) —ungelöst→ Leinen

## B. Alkalisch

**Eiweißfasern**

Casein-, Sojafasern, Fibroinseide, Wolle, Seide
Tussahseide (+ Polyamide)

1. Eisessig, heiß —gelöst→
   (ungelöst, deformiert: B 4a), (ungelöst 2 bis 5)
2. Salzsäure, konz., kalt (Glasstab!)
   a) —schnell gelöst→ Seide entbastet
   b) —langsam gelöst→ Rohseide
   c) —sehr langs. gelöst→ Tussahseide
   (ungelöst 3 bis 5)
3. Schwefelsäure, konz., kalt —gelöst→ Fibroinseide
   (ungelöst 4 bis 5)
4. Schwefels., konz., heiß
   a) —gelöst Lsg. braun→ Caseinfaser[1]
   b) —gelöst Lsg. braun→ Sojafaser[1]
   (ungelöst 5)
5. Natronlauge, konz., kochd. —gelöst→ Wolle
   (weiter Hauptgruppe II)

[1] Unterscheidung Wolle-Soja-Caseinfaser 3:

Natronlauge, heiß
- —schnell löslich→ Wolle
- —langsam gelöst→ Sojafaser
- —langsam gelöst + Zerfall→ Caseinfaser

**II. Ungelöst**

Chemiefasern auf Synthesebasis

Reine Polyvinylchloride
Polyvinylchloride nachchloriert
Mischpolymere/Vinylchlorid-Acrylnitril
Polyacrylnitrile
Polyester

1. Benzen, kalt —gelöst→ PVC nachchloriert
↓ (ungelöst 2 bis 5)

2. Chlorbenzen, kalt —gelöst→ PVC
↓ (ungelöst 3 bis 5)

3. Propanon, kalt —gelöst→ Mischpolymere
↓ (ungelöst 4 bis 5)

4. Salpetersäure, konz., kalt —gelöst→ Polyacrylnitrile
↓ (ungelöst 5)

5. Salpetersäure, konz., kochend —gelöst→ Polyester
↓

→ Polyamide

zahlreichen anderen Faktoren wie Temperatur- und Druckunterschied, Art des Garnes und Struktur des textilen Flächengebildes mitbestimmt wird. Das müssen wir wissen, wenn wir eine Lanze für die Chemiefasern brechen wollen.

Eine frische Baumwollfaser ist mit einem dünnen Röhrchen vergleichbar. Bei der Ernte der Baumwolle, d. h., wenn die Samen gereift sind, erscheint uns die Faser platt, und sie ist korkzieherartig um ihre Längsachse gewunden. Diese Veränderungen vollzogen sich durch den Schrumpfungsprozeß beim Trocknen der Faser. Feuchten wir sie an, erhält sie wieder Röhrchenform.

Baumwolle wird durch starke Basen in der Hitze teilweise, durch starke Säuren vollständig abgebaut. Baumwolle brennt, die Dämpfe riechen ähnlich wie bei brennendem Papier und reagieren sauer. Zurück bleibt grau-gelblichweiße Asche.

Kunstseiden und Zellwollen besitzen keine Faserdrehung. Auch ist ihre Oberfläche glatter als bei Baumwolle, der Glanz ausgeprägter. Mit Ausnahme der Acetatseide sind die Kunstseiden weniger naßfest. Viskose- und Kupferkunstseide liefern bei der Brennprobe ähnliche Ergebnisse wie Baumwolle. Acetatseide schmilzt und brennt, die Dämpfe reagieren sauer, die Asche sieht weiß aus.

Die vollsynthetischen Fasern ähneln sich alle sehr stark in der Oberflächenbeschaffenheit. Nach der Art des Verspinnens und der Form der Spinndüsen ergeben sich Unterschiede im Querschnitt. So treffen wir neben der mehr oder weniger kreisrunden Form 3-, 4-, 5- oder sonstige Vielzackprofile, spiralige Fäden und sogar Hohlprofilfäden. Die Betrachtung der Fadenoberfläche bringt uns meist nicht voran. Wir verlassen uns beim Erkennen der Faserart vielmehr auf die Ergebnisse der Brennprobe oder des trockenen Erhitzens im Reagenzglas. Was wir dabei feststellen können, ist im folgenden kurz zusammengestellt:

PeCe-Faser
(Piviacid)

brennt nicht, schmort, stechender Geruch (HCl), Schwaden röten Lackmus, schwarzer zusammengeschmorter Rückstand.

Polyamidfasern
(Dederon, Nylon)

schmelzen und tropfen, sehr unangenehmer Geruch nach Mäusekot, Dämpfe reagieren alkalisch. Rückstand: zusammengeschmolzene braune bis schwarze feste Masse.

Polyacrylnitrilfasern
(Wolpryla)

schnell brennend, gelbe Flamme, knisternd, fester schwarzer Rückstand, Schwaden riechen nach verbrennendem Horn und reagieren alkalisch.

Polyesterfasern
(Grisuten)

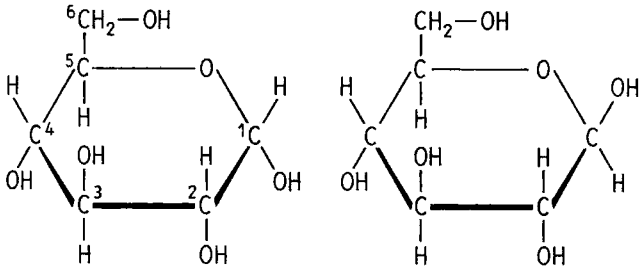
schwer entflammbar, brennen langsam mit gelber, rußender Flamme; süßlicher, nicht unangenehmer Geruch, bräunliche Dämpfe, reagieren alkalisch.

Wer seine Nase entsprechend »trainiert« hat, wird Garnproben ohne große Schwierigkeiten unterscheiden können, ja, es wird ihm in manchen Fällen sogar gelingen, die Einzelbestandteile in Mischgarnen zu erkennen.

Auch der beigefügte Schnellnachweisplan für Textilfasern soll uns bei der Fasererkennung dienlich sein (Tab. 8).

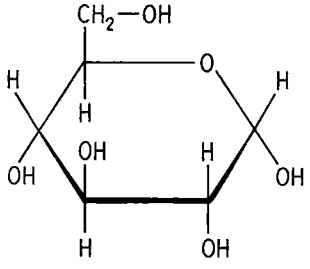
### 7.5.2. Seide und Wolle aus Holz

Stärke und Cellulose sind Verwandte. Sie haben viele Gemeinsamkeiten, aber auch wesentliche Unterschiede in der Struktur, deshalb weichen ihre Eigenschaften voneinander ab. Sie gehören beide zu den Polysacchariden, den Vielfachzuckern. Diesen Namen tragen sie zu Recht, sind doch ihre Bausteine einfache Zucker, die Moleküle der Glucose. Hier beginnen aber bereits die Unterschiede. Während Stärkemoleküle aus α-Glucose bestehen, finden wir bei Cellulose die β-Glucose. Diesen entscheidenden Unterschied müssen wir uns einprägen. Deshalb schauen wir uns am besten die beiden Formeln für die Glucosearten an und vergleichen die räumliche Anordnung der Hydroxylgruppen (-OH) am 1. und 2. C-Atom des Ringes. (Die Numerierung der Kohlenstoffatome ist bei der α-Glucose mit eingetragen worden.)



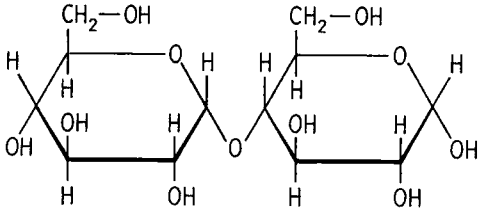
α-Glucose und β-Glucose

Wir müssen uns die Glucosemoleküle als räumliche Gebilde vorstellen, bei denen der Kohlenstoffring in der Zeichenebene liegt, während die restlichen Atome oder Atomgruppen oberhalb oder unterhalb der Ringebene angeordnet sind. Die dem Betrachter zugewandte Seite des Ringes wird verstärkt gezeichnet. Außerdem ist es üblich, die den Ring bildenden Kohlenstoffatome nicht mit zu zeichnen. (In Spezialliteratur werden wir ferner erfahren, daß die Atome des Ringes nicht in einer Ebene angeordnet sind.)

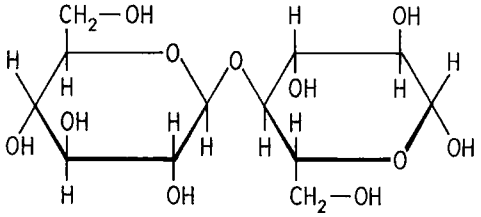


vereinfachte Strukturformel der α-Glucose

Wenn sich zwei Glucosemoleküle zu einem Disaccharid (Zweifachzucker) vereinigen, dann erfolgt die Verknüpfung zwischen dem 1. C-Atom des einen und dem 4. C-Atom des anderen Moleküls. Wir sprechen entweder von α-1,4- oder von β-1,4-Verknüpfung. Dabei werden 2 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom in Form von Wasser frei. Das verbleibende Sauerstoffatom bildet zwischen den beiden Ringen eine Sauerstoffbrücke. Durch Einflüsse von Säuren oder Biokatalysatoren kann diese Bindung gespalten werden, und durch Anlagerung von Wasser (hydrolytische Spaltung) bilden sich die Moleküle der entsprechenden Monosaccharide. Kohlenhydrate werden bei der Verdauung durch hydrolytische Spaltung abgebaut. Die hydrolytische Spaltung kann aber auch in den Reaktoren der Chemiker vollzogen werden, wie das beim Bierbrauen und Schnapsbrennen oder bei der Zubereitung von Kunsthonig der Fall ist.

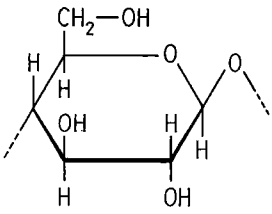


Verknüpfung von zwei Molekülen der α-Glucose zu Maltose (Malzzucker)

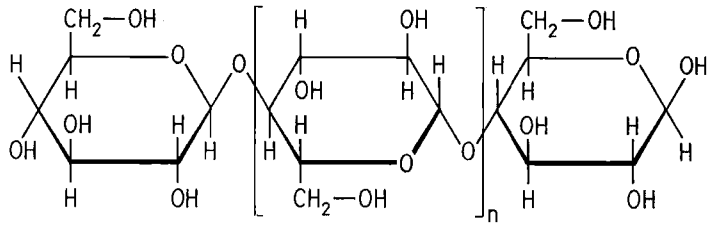


Verknüpfung von zwei Molekülen der β-Glucose zu Cellobiose

Wenn wir uns nun eine fortgesetzte Aneinanderreihung von Glucosemolekülen vorstellen, so erhalten wir aus α-Glucose das Stärkemolekül, aus β-Glucose das Cellulosemolekül. Cellulosemoleküle bilden eine unverzweigte Kette. Bei bestimmten Stärkearten (Amylopektin) können sich auch Seitenketten ausbilden, die ihren Ausgangspunkt am



Baustein einer Cellulosekette



verkürzte Darstellung einer Cellulosekette, n = 300 .... 5000

6. Kohlenstoffatom haben. So entstehen kammartige Strukturen. Außerdem sind Stärkeketten spiralig gewunden.

Unterschiede finden wir vor allem in der Zahl der Molekülreste der Glucose. Bei Stärke liegen die Zahlen zwischen 300 und reichlich 1000, während sich bei Cellulose Werte zwischen 300 und reichlich 5000 finden lassen. Wenn wir mit der Celluloseformel arbeiten wollen, so genügt es oft, nur einen Molekülrest der Glucose anzugeben oder das erste und letzte Molekül der Kette und ein mittelständiges zu zeichnen.

Oft lagern sich die Kettenmoleküle der Cellulose parallel und bilden untereinander »Wasserstoffbrücken« aus. Es kommt zur Faserbildung. Bei der Verarbeitung der Cellulose werden die Moleküle teilweise abgebaut, mitunter treten dann Moleküle mit 200 bis 1000 Molekülresten der Glucose auf.

Der wichtigste Celluloselieferant ist das Holz. Es enthält neben Cellulose sogenannte Hemicellulosen. Das sind celluloseähnliche Verbindungen. Ferner sind im Holz Lignin (Holzstoff) sowie Harze und Holzgummi enthalten. Die Aufgabe der Zellstoffindustrie ist es, reine Cellulose (Zellstoff) zu gewinnen. Dazu müssen Lignin und Harze aus dem Holz entfernt werden. Das geschieht entweder mit Calcium- bzw. Ammoniumhydrogensulfitlösung (Sulfitverfahren) oder mit Gemischen alkalischer Lösungen von NaOH, $Na_2S$, $Na_2SO_4$ (Sulfatverfahren). Das zerkleinerte Holz wird industriell in riesigen, z. T. mehrere hundert Kubikmeter fassenden Kochern mit den Lösungsmitteln unter Druck und Hitze behandelt. Das Lignin geht in Lösung, die Cellulose bleibt ungelöst zurück. Sie wird gereinigt, gebleicht, entwässert und getrocknet. Die in großen Mengen anfallenden Ablaugen werden meist noch aufgearbeitet.

*Nachweis von Lignin.* Zeitungspapier wird aus einem Brei hergestellt, der durch Zerreiben von Holz in Stetigschleifern entsteht. Folglich sind in diesem Papier alle Holzbestandteile, somit auch 30% Lignin enthalten. Dieses Holzschliffpapier ist minderer Qualität, es verändert bei längerem Liegen Farbe und Struktur. Hochwertige Papiere bestehen weitestgehend aus reiner Cellulose, sie sind ligninfrei (»holzfrei«).

Wir wollen verschiedene Papiersorten auf ihren Ligningehalt prüfen. Dazu legen wir uns Packpapier, Zeitungspapier, verschiedene Sorten Schreibpapier, Filterpapier und Zeichenkarton bereit. Es gibt zwei Nachweismittel für Lignin. Das erste ist das salzsaure Anilin (Aminobenzen). Man erhält es, indem man einige Tropfen Aminobenzen in etwa 5%iger Salzsäure löst ($C_6H_5—NH_2 \cdot HCl$). Anilin gehört zu den Giften. Wir bitten deshalb unseren Chemielehrer, daß er gemeinsam mit uns diese Proben, die nur wenige Minuten in Anspruch nehmen, durchführt. Es genügt, das Papier mittels eines Glasstabes mit dem Nachweismittel zu betupfen. Ist Lignin vorhanden, färbt sich die betupfte Stelle mehr oder weniger intensiv gelb.

Das zweite Nachweismittel ist ebenfalls ein Benzenabkömmling, das 1, 3, 5-Trihydroxybenzen (Phloroglucin). Wir lösen einige der farblosen Phloroglucinkristalle in wenigen Millilitern Ethanol und versetzen die Lösung mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure. (Vielleicht haben wir in unserem Mikroskopierkasten schon eine fertige Phloroglucinlösung, die wir nur noch ansäuern müssen, denn die Mikroskopie bedient sich gern dieses Farbstoffes zum Nachweis von verholzten Pflanzenteilen.) Ligninhaltiges Papier färbt sich nach dem Betupfen mit der Lösung mehr oder weniger kräftig rot (kirschrot).

*Herstellung von Chardonnetseide.* Im Jahre 1884 wurde dem französischen Grafen St. Hilaire de Chardonnet ein Patent erteilt über ein Verfahren, bei dem in Ether und Ethanol gelöste Nitrocellulose durch Druck aus feinen Öffnungen gläserner Röhrchen ausgepreßt wurde und an der Luft zu Fäden erstarrte. Das neue Produkt hieß »Chardonnetseide«. Sein Erfinder führte das Verfahren 1889 auf der Pariser Weltausstellung vor. Seit 1896 arbeitete die erste Kunstseidenfabrik in Besançon. Das neue Material war teuer in der Herstellung und leicht entflammbar. Es konnte sich nicht durchsetzen.

Wir lösen Cellulosedinitrat (Collodiumwolle) in einer Mischung aus gleichen Teilen Ethanol und Ether. Die Lösung filtrieren wir durch Glaswolle. Wir verspinnen sie im Trokkenspinnverfahren, d. h., wir drücken sie aus einer Düsenöffnung in einen warmen Luftstrom, in dem das Lösungsmittelgemisch rasch verdunstet. Den Luftstrom erzeugen wir niemals mit direkter Brennerflamme, weil Ether-Luft-Gemische explosiv sind. Wir verwenden entweder einen elektrischen Kocher mit abgedeckter Heizplatte oder erwärmen auf einem Dreifuß ein Blech und beginnen mit dem Spinnen, wenn die Flamme gelöscht ist.

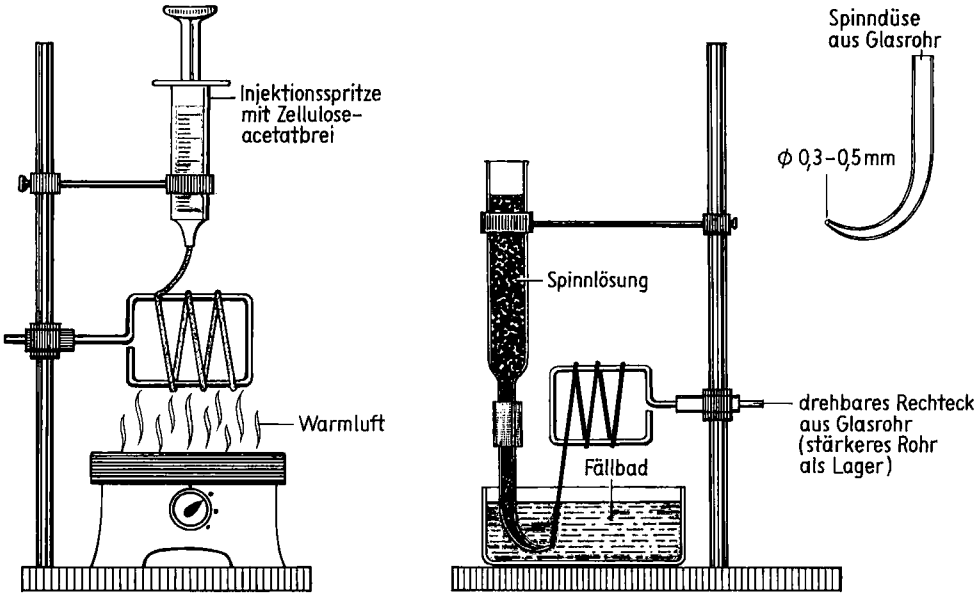
Die Spinnflüssigkeit drücken wir durch vorsichtiges Blasen aus einem Vorratsgefäß, an das wir eine Glasdüse montiert haben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß wir uns von einem Arzt oder aus einer Schwesternstation eine 5-ml-Einwegspritze Rekord (aus Plast) samt nicht zu feiner Kanüle besorgen (notfalls geht es auch ohne diese), die Spinnlösung einsaugen und dann sehr gefühlvoll ausdrücken. Das Trockenspinnverfahren wird heute noch im großtechnischen Maßstab eingesetzt, z. B. bei der Herstellung von Acetatseide.

*Wir stellen Acetatseide her.* Bei der großtechnischen Herstellung arbeitet man in Knetern, in denen Baumwollabfälle mit konzentrierter Ethansäure (Eisessig), Ethansäureanhydrid und wenig Schwefelsäure als Katalysator zur Reaktion gebracht werden. Es entsteht ein Ethansäureester der Cellulose, bei dem alle drei freien Hydroxylgruppen umgesetzt sind, das Triacetat. Dieses wird anschließend in das leichter lösliche Diacetat zurückverwandelt. Es wird in Aceton (Propanon) oder einer Ethanol-Benzen-Mischung gelöst, dann wird die Lösung versponnen. Beim Spinnen drückt man die Lösung durch Spinnbrausen in einen Spinnschacht, der von Warmluft durchströmt wird. Das Lösungsmittel verdunstet, wird von dem Luftstrom mitgeführt und kann durch Kondensation zurückgewonnen werden.

Wir müssen bei unserem Versuch von fertigem Celluloseacetat ausgehen. Ein oder mehrere nicht mehr benötigte fotografische Negative legen wir in Wasser, damit die Gelatine-Silber-Schicht quillt und sich leichter abschaben läßt. Der Filmträger besteht aus Celluloseacetat. Wir zerschneiden ihn in kleine Stückchen und geben soviel Aceton dazu, daß ein dicker Brei entsteht. Anschließend »verspinnen« wir ihn aus einer Injektionsspritze ohne Kanüle in einen warmen Luftstrom. Den Faden wickeln wir vorsichtig auf einem Rechteck auf, das wir uns aus dünnem Glasrohr gebogen haben. Das Rechteck haltern wir in einem Lager aus stärkerem Glasrohr an einem Stativ (s. Abb. 7.7.).

Acetatseide ist die hochwertigste halbsynthetische Faserart. Sie ist durch eine gute Naßfestigkeit den Naturfasern überlegen; ihr Glanz übertrifft den der echten Seide. Ihre Fäden sind glatter, aber weniger elastisch und fest. Mit den bekannten Faserfarbstoffen läßt sich Acetatseide nicht durchfärben. Aus diesem Grund mußten spezielle Farbstoffgruppen entwickelt werden. Mischgewebe mit Acetatseide zeigen deshalb nach dem Anfärben mit gebräuchlichen Woll- oder Baumwollfarbstoffen interessante Farbeffekte.

*Herstellung von Kupferkunstseide.* Die Geschichte der Kupferkunstseide begann im Jahre 1857, als es dem Chemiker Schweizer gelang, Cellulose in Tetrammin-kupfer(II)-hydroxid $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ zu lösen. Die Lösung dieses Komplexsalzes heißt »Schweizers Reagens«. 1892 stellten Fremery und Urban aus einer solchen Lösung die ersten künstlichen Glühlampenfäden her. In einer alten Papiermühle in Oberbruch entwickelte Dr. Fremery 1897 das Verfahren zur Herstellung der neuen Kunstseide, der Kupferkunstseide. Er löste Baumwollabfälle in Tetrammin-kupfer(II)-hydroxidlösung, filtrierte, ließ die Lösung reifen und drückte sie dann




7.12. Herstellung von Celluloseacetat

durch 0,1 mm starke Glaskapillaren in schwach alkalisches Wasser. Er erhielt Fäden von ausgezeichnetem Glanz. Die neue »Glanzseide« wurde als »Bemberg-Seide« bald bekannt. Der VEB Kunstseidenwerk »Siegfried Rädel« Pirna ist in unserer Republik alleiniger Hersteller von Kupferkunstseide, die als Regan-Cuoxamseide bekannt ist.

Wir können uns erfolgreich Kupferkunstseide herstellen, wenn wir uns genau an die folgende Beschreibung halten.

Wir geben in ein Becherglas zu 20 ml Wasser so lange feingepulvertes Kupfersulfat, bis sich trotz Rührens nichts mehr löst. 10 ml der Lösung verdünnen wir mit 100 ml Wasser und lassen dazu aus einer Bürette 30%ige Natronlauge tropfen (rühren!), bis die Lösung gerade alkalisch geworden ist. (Tropfen mit dem Glasstab entnehmen und mit Lackmuspapier prüfen.)

Wir lesen den Verbrauch von Natronlauge an der Bürette ab.

Die restlichen 10 ml Kupfersulfatlösung versetzen wir unverdünnt mit 10 ml 25%igem Ammoniumhydroxid und geben die gleiche Menge 30%ige Natronlauge dazu, die wir auch der Kupfersulfatlösung zusetzten (eventuell $\frac{2}{10}$ bis $\frac{3}{10}$ ml weniger). Die Lösung wird tiefdunkelblau. Darin lösen wir nun etwa 1 g Filterpapierschnitzel, Verbandzellstoff oder Watte und lassen die Lösung, die etwas dickflüssig sein muß, 10 Minuten stehen. Wenn sie ungelöste Rückstände enthält, filtrieren wir sie durch Glaswolle.

Aus Glasrohr stellen wir uns jetzt die Spinndüse her (s. Abb. 7.12). Durch ein Schlauchstück verbinden wir sie mit einem Vorratsbehälter (weites Glasrohr, Trichter), der die Spinnlösung aufnehmen soll. Dann füllen wir in eine flache Schale 20- bis 30%ige Natronlauge als Fällbad.

Wir füllen den Spinnapparat mit der Spinnflüssigkeit und warten, bis aus der Spinndüse der erste Tropfen austritt. Dann tauchen wir die Düse in das Fällbad und ziehen mit einer Pinzette langsam den entstehenden Faden ab. Bei vorsichtigem Arbeiten können wir einen Faden von $\frac{1}{2}$ bis 1 m Länge aufwickeln. Er wird noch einmal 2 Minuten lang in das Fällbad zurückgelegt, dann in einem Becherglas mit klarem Wasser abgespült und schließlich in 2%iger Schwefelsäure bis zur Farblosigkeit »entkupfert«. Danach wird er wieder in Wasser gespült und schließlich getrocknet.

Nach der Reinigung des Spinnapparates können wir ihn für die Herstellung von Viskosekunstseide verwenden.

*Wir gewinnen Viskose.* Viskose heißt die

zähflüssige Lösung des Cellulosexanthogenats. Daraus lassen sich Viskoseseide und Viskosezellwolle, Zellglas und Viskoseschwämme herstellen. Durch Einwirkung von 18- bis 25%iger Natronlauge auf Zellstoff bildet sich zunächst die sogenannte Natroncellulose, die nach einem Reifungsprozeß erneut mit Natronlauge und Kohlendisulfid zu Cellulosexanthogenat verestert wird, einer orange-gelben klebrigen Masse (xanthos, grch. = gelb). Nach erneuten Löse- und Reifungsprozessen wird sie in ein saures Fällbad versponnen, in dem sich zunächst die Xanthogensäure und danach die Cellulose bildet. Wir ahmen diese Prozesse nach und erreichen mit entsprechender Geduld auch einigermaßen gute Produkte, wenn wir die Dicke der Fäden nicht in Betracht ziehen.

Wir übergießen in einem Erlenmeyerkolben 3 g reinen Zellstoff mit 18%iger Natronlauge (Dichte 1,2 g · $ml^{-1}$), rühren gut um und lassen eine Stunde stehen. Dann pressen wir die überschüssige Natronlauge sorgfältig von der entstandenen Natroncellulose ab, geben 5 ml Kohlendisulfid $CS_2$ zu und lassen zur »Sulfidierung« 3 bis 5 Stunden stehen. Wir erhalten eine orangegelbe bis braune Masse. Eventuell darüberstehendes wasserklares Kohlendisulfid gießen wir ab. Die zurückbleibende klebrige Masse lösen wir nun in 30 bis 40 ml 2,5%iger Natronlauge (Dichte 1,03 g · $ml^{-1}$).
Die gelbe, zähe Flüssigkeit, die dabei entsteht, ist das »Natrium-Cellulose-Xanthogenat«, die Viskose.

Wir lassen sie zur »Nachreifung« in dem gut verschlossenen Kolben stehen.

Am nächsten Tage können wir sie verspinnen. Wir benutzen dazu die bei der Kupferkunstseide beschriebene Vorrichtung. Wir spinnen in ein Fällbad von 10- bis 15%iger Schwefelsäure. Noch besser ist es, wenn wir eine 50 °C warme Lösung von 12 ml konzentrierter Schwefelsäure, 30 g Natriumsulfat und 1 g Zinksulfat (Gift!) in 100 ml Wasser verwenden. Den Faden dürfen wir nicht zu schnell aus dem Fällbad ziehen. Wir spülen ihn in Wasser, entschwefeln ihn in heißer 15%iger Natriumsulfitlösung, waschen ihn in 0,5%iger Salzsäure, spülen erneut in Wasser und trocknen ihn schließlich.

Prezenta, Suprema, Travema, Visetta, Coseta und Elstrama heißen die Viskoseerzeugnisse unserer großen volkseigenen Betriebe in Premnitz, Pirna, Elsterberg und Wolfen.

Vistra, Merinova, Wilana und Plavia sind Handelsbezeichnungen für Zellwolle in der DDR. Insgesamt gibt es 200 verschiedene Typen Zellwolle. Man erhält Zellwolle aus Kunstseide; sie wird aus Spinnbrausen, die eine große Anzahl (bis 15 000) feinster Öffnungen aufweisen, gesponnen. Die Fäden mehrerer Spinnbrausen werden als Kabel zusammengedreht, durch die Nachbehandlung geführt und dann auf »Stapellänge« — 30 bis 200 mm — geschnitten. Anschließend erfolgt noch eine Nachbehandlung mit besonderen Lösungen, damit die Oberflächenrauhigkeit und die Kräuselung erhalten bleiben. Zellwolle kommt aus Wolfen, Schwarza, Wittenberge, Plauen und Glauchau.

Viskose wurde erstmals 1891 von Cross, Bevan und Beadle hergestellt. Die erste Kunstseide stellte Stearn 1898 in England her. Mit der Erfindung der schwefelsauren Fällbäder wurde ihre Produktion 1905 wirtschaftlich. Nach dem ersten Weltkrieg setzte sich Viskose außer in England auch in vielen anderen Staaten durch. Allein auf dem Gebiet der DDR haben wir in der jährlichen Kunstseidenproduktion die 25 000-t-Grenze und in der Zellwolleproduktion die 110 000-t-Grenze überschritten. Im Weltmaßstab gesehen, werden knapp 30% aller Chemiefasern auf Cellulosebasis hergestellt.

### 7.5.3. Die Chemie geht neue Wege

»Für Wolle gibt es keinen Ersatz«, stand einmal in Großbuchstaben über dem Leipziger Messestand eines englischen Textilkaufmanns.

Der hier zitierte Engländer mag wohl ein guter Reklamefachmann sein, er hatte aber nicht bedacht, daß zur gleichen Zeit im Ringmessehaus wunderschöne Textilien gezeigt wurden, die vorwiegend oder nur synthetische Fasern enthielten, Fäden und Garne mit Eigenschaften, die manche Naturfasern nicht besitzen.

Auch die Skeptiker, und ihre Zahl war nicht gering, mußten in den letzten Jahren einsehen, daß die vollsynthetischen Fasern in

Festigkeit, Beständigkeit gegen Wasser, Wetter, Licht, Bakterien und Insekten, Bauschelastizität und Wärmehaltevermögen den Naturfasern Wolle, Baumwolle und Seide oft überlegen sind.

Die Chemiker in vielen Ländern sind bemüht, ständig neue Fasern zu entwickeln und die Qualität der bereits bekannten zu verbessern. Aber auch die Technologen wollen ihnen in nichts nachstehen. Durch neuartige Rohstoffmischungen verbessern sie die Qualität der Gewebe, rüsten sie wasserabweisend aus und machen sie pflegearm. Ständig tauchen neue Namen auf: Prewotex, Fiorly, Finett, Filady, Filox und Finesse sind nur einige von ihnen.

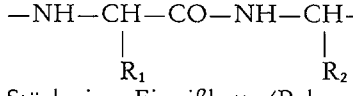
Die Chemiker haben fast 1000 verschiedene vollsynthetische Faserarten entwickelt, aber nur für einige ist die Großproduktion aufgenommen worden. In der Deutschen Demokratischen Republik sind es zur Zeit vor allem vier Faserarten, die PeCe-Fasern, Polyamidfasern, Polyacrylnitrilfasern und Polyesterfasern. Außer chemischen, physikalischen und textiltechnologischen waren besonders wirtschaftliche Gesichtspunkte für ihre Auswahl maßgebend. Bei der Großproduktion müssen die Rohstoffe billig und leicht beschaffbar sein. Die Endprodukte sollen möglichst vielseitig eingesetzt werden können. Diese Forderungen sind bei den genannten vier Typen erfüllt.

Die erste vollsynthetische Faser, die PeCe-Faser, kam 1934 auf den Markt. Sie wird auf PVC-Basis hergestellt. Reines PVC könnte nach Auflösen in einer Mischung aus Aceton und Kohlendisulfid versponnen werden. Es ist aber von Vorteil, das PVC so nachzuchlorieren, daß der Chlorgehalt des Materials auf über 62% ansteigt. Das bedeutet, daß dann in etwa jedes dritte Kohlenstoffatom der Kette durch Substitution von Wasserstoffatomen ein neues Chloratom eingebaut wird. Dieses nachchlorierte PVC hat eine bessere Löslichkeit in Aceton.

PeCe-Fasern sind gegen Säuren und Laugen beständig. Sie widerstehen sogar 50%iger Schwefel- und Salpetersäure. Auch Bakterien können ihnen nichts anhaben. Außerdem sind sie naßfest und unbrennbar. Bei Schutzanzügen, Dichtungen, Filtertüchern, Fischereinetzen, Feuerwehrschläuchen, Seilen, Theaterdekorationen und Planen für Eisenbahnwaggons nutzt man diese vorteilhaften Eigenschaften aus. 300 t PeCe-Fasern werden jährlich in unserer Republik produziert und erscheinen unter dem Namen »Piviacid« im Handel. Die »Vylanwäsche« des VEB Filmfabrik Wolfen enthält PeCe-Fasern. Sie hat gutes Wärmehaltevermögen, lädt sich beim Tragen elektrostatisch auf, wobei hohe Spannungen entstehen, und ist deshalb für Rheumakranke besonders zu empfehlen. Der niedrige Erweichungsbereich zwischen 80 und 90 °C läßt allerdings Bügeln und Kochen von Vylanwäsche nicht zu. Wegen der rheumalindernden Wirkung stellt man aus Piviacid auch Schlafdecken her bzw. füllt man Steppdecken und Anoraks mit den Fasern.

Bei der hohen Produktionskapazität von PeCe-Fasern ist die DDR auch in der Lage, die benachbarte Volksrepublik Polen und die Tschechoslowakische Sozialistische Republik zu versorgen.

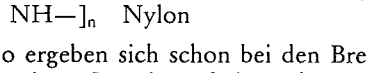
Die Polyamidfasern Dederon und Nylon sind chemisch den einfachen Eiweißen, den Proteinen, sehr ähnlich.



Stück einer Eiweißkette (Polypeptidkette)
$R_1$ und $R_2$ sind Seitenketten



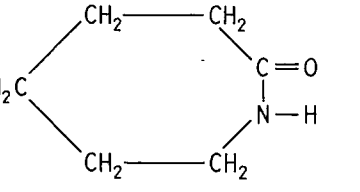
Dederon



Nylon

So ergeben sich schon bei den Brennproben gewisse Gemeinsamkeiten, besonders, was den Geruch anbelangt. Die für die Herstellung von Dederon notwendige Ausgangsverbindung, das ε-Aminocaprolactam, wird im Werkteil II des Kombinats VEB Leuna-Werke über zahlreiche Zwischenstufen aus Hydroxybenzen hergestellt.

Caprolactam ε-Aminocaprolactam

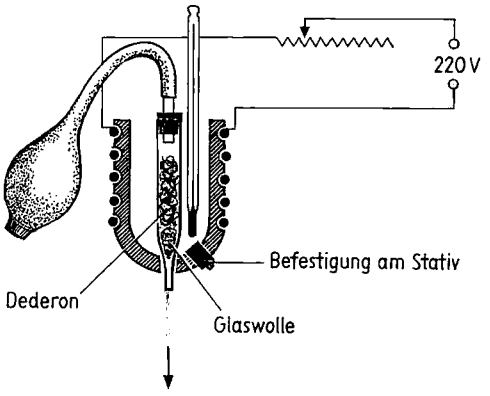


Der Betrieb verarbeitet einen Teil zu Plastmaterialien wie Wasserhähne, Haushaltgeräte, Kämme, Borsten, Seile Dichtungen, Siebe u. a. Der größte Teil — etwa 90% — wird jedoch zu Faserstoffen verarbeitet. Fasererzeugende Betriebe sind der VEB Filmfabrik Wolfen, VEB Chemiefaserwerk Schwarza »Wilhelm Pieck«, VEB Chemiefaserwerk »Friedrich Engels« Premnitz, VEB Chemiefaserwerk Wilhelm-Pieck-Stadt Guben und VEB Kunststoffwerk Aceta in Berlin-Lichtenberg.

Über Polyamide gibt es umfangreiche Literatur. Wir wollen deshalb darauf verzichten, die Synthese und die Weiterverarbeitung wiederzugeben. Keine vollsynthetische Faser ist so weit verbreitet wie das Dederon. In reichlich 20 Jahren — es wurde 1937 von dem Deutschen Schlack entwickelt; Nylon 1931 von Carothers in den USA — ist seine Produktion von fast allen Industrieländern der Welt aufgenommen worden. In der DDR ist Dederon ein bedeutender Inlands- und Exportartikel geworden.

Für unsere Chemiefaserproduktion ist vor allem auch die Grundlagenforschung und die angewandte Forschung des Instituts für Faserstoff-Forschung der Akademie der Wissenschaften der DDR von großer Bedeutung. Beträchtliche Erfolge sind in unserer Republik auch bei der Weiterentwicklung und Neuentwicklung von Spinndüsen erzielt worden. Die Produkte des VEB Spinndüsenfabrik Gröbzig sind in vielen Ländern hochbegehrt. Spinndüsen mit Spinnkapillaren von 0,04 bis 0,09 mm Durchmesser herzustellen, bei Toleranzen von ± 2 µm, sind für die Gröbziger Spinndüsenhersteller kein Problem. Diese Löcher werden in die Chrom-Nickel-Platten, die Tantal-, Gold- oder Platinkörper mit Kleinstspiralbohrern eingebracht. Bei Spinnkapillaren mit profilierten Öffnungen (Mehrzackprofile) oder bei Spiralen, die Schlitzbreiten von nur 40 bis 90 µm aufweisen, wird mit dem Funkenerosionsprinzip gearbeitet. Fasern, die in profilierten Kapillaren ersponnen wurden, haben höhere Gebrauchswerteigenschaften, sind griffiger, weisen besondere Effekte auf oder sind, wie z. B. die Hohlprofilfäden, leichter und elastischer.

Dederonfasern sind leicht und doch sehr fest. Ein Paar Damenstrumpfhosen wiegen nur etwa 10 bis 20 g. Zu ihrer Herstellung




7.13. Schmelzspinnapparat für Dederon

sind mehr als 10 km Fäden notwendig. Die Zerreißspannung liegt bei 570 MPa (Vergleichswerte: Messing 350—520 MPa, Kupfer 220—380 MPa, Aluminium 100—200 MPa). Seile für Schiffahrt, Industrie und Bergsport wurden früher aus Langhanf hergestellt. Ein 16-mm-Hanfseil hat eine Bruchlast von 2040 kg bei einem Gewicht von 0,185 kg · $m^{-1}$. Das gleich starke Seil aus Dederon wiegt nur 0,143 kg · $m^{-1}$ und hat eine Bruchlast von 3360 kg. Bei hoher Elastizität und mittlerer Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und Laugen sind Dederonfasern scheuerfest und äußerst knickfest.

*Schmelzspinnen von Dederon.* Dederonfasern werden nach dem »Schmelzspinnverfahren« hergestellt. Die zähflüssige Masse wird bei einer Spinngeschwindigkeit von 900 bis 1100 m/min durch Spinndüsen gepreßt. In einem Warmluftschacht erstarren die Fäden. In kaltem Zustand verstreckt man sie dann bis auf das Siebenfache ihrer ursprünglichen Länge. Dabei werden die Makromoleküle im Faden parallel gerichtet, zwischen CO- und NH-Gruppen verschiedener nebeneinanderliegender Moleküle bilden sich Bindungen aus. Die Reißfestigkeit wird dadurch z. T. auf das Fünffache erhöht.

Unser Schmelzspinnapparat besteht aus einem Heizkörper für Heizsonnen — als Ersatzheizkörper in jedem Elektrofachgeschäft erhältlich —, in den ein zur Spitze ausgezogenes Halbmikroreagenzglas eingesetzt ist (s. Abb. 7.13; Vorsicht beim Arbeiten mit 220 V, Arbeitsschutz beachten, alle Anschlüsse sicher installieren!).

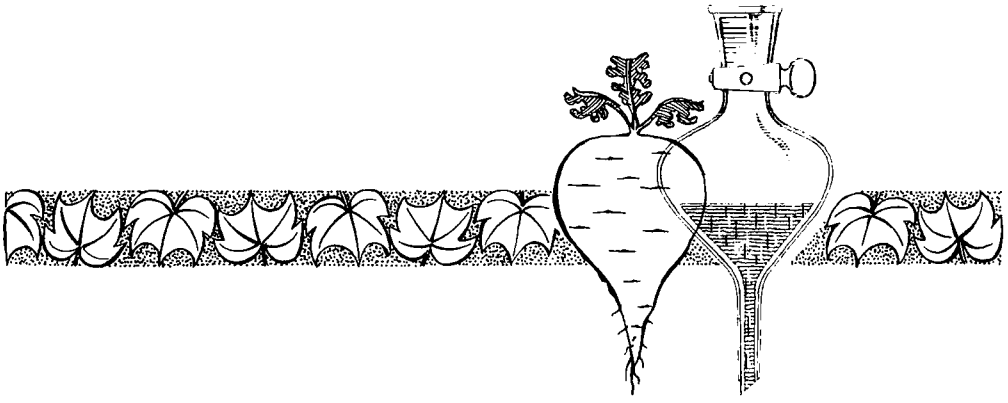
Der Heizdraht soll eine niedrige Wattzahl haben. Wir führen seine Anschlüsse über einen Schiebewiderstand zur Steckdose und regeln den Widerstand so ein, daß die Temperatur innerhalb des Tonkörpers zwischen 210 und 220 °C liegt. In das Reagenzglas bringen wir eine Glaswolleschicht, auf die wir Dederonstückchen – zerschnittene Angelschnur, Borsten und ähnliches – legen. Wenn sie zu schmelzen beginnen, drücken wir mit einem Gummiball Luft in das Reagenzglas. Aus der 0,2 bis 0,4 mm starken Düse tritt ein Faden aus, den wir schnell abziehen müssen. Er kann in kaltem Zustand gestreckt werden.

Die Beheizung des Reagenzglases kann selbstverständlich auch durch einen Heißluftstrom erfolgen – Luft durch ein heißes Glas- oder Metallrohr blasen –, nur müssen wir darauf achten, daß die Temperatur die angegebenen Werte nicht übersteigt, da sonst schnell eine Zersetzung des Dederonmaterials eintritt.

Wer schneller, dafür aber nicht so elegant zum Ziel kommen will, muß in einem Halbmikroreagenzglas etwas Dederon schmelzen, eine Probe mit dem Glasstab entnehmen, die heiße Probe auf ein auf dem Tisch liegendes Brettchen tupfen und dann sofort quer durch das Zimmer den Faden ausziehen. Mit solchen selbsthergestellten Fäden lassen sich auch Streckversuche durchführen.

Zum Verstrecken von Dederon-Elementarfäden halten wir ein etwa 5 cm langes Stück mit Daumen und Zeigefinger beider Hände und ziehen anschließend nicht zu schnell. Wenn wir während des Verstreckens den Faden beobachten, sehen wir, daß das Mittelstück zunächst noch dick ist und sich nach den Seiten zu absatzartig verjüngt. Diese beiden Absätze wandern beim weiteren Verstrecken nach der Mitte zu. Wenn wir nach dem Verstrecken den Faden ausmessen, erhalten wir nicht selten das Fünf- bis Siebenfache der ursprünglichen Länge.

# 8. Wertvolle Kleinigkeiten



## 8.1. Streifzug durch die Farbstoffchemie

Auf dem Meeresgrund bei Tyrus, jener sagenhaften phönizischen Königsstadt des Altertums, die auf einem Felsen im Mittelmeer vor der syrischen Küste erbaut war, wurde schon im 10. Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung eine Stachelschneckenart gezüchtet, die der Zoologe heute »Murex brandalis« nennt.

Hunderte von Sklaven mußten ins Meer tauchen und diese Schnecken sammeln. Andere Sklaven preßten sie aus, verrieben sie mit Salz und bearbeiteten den Extrakt in vielen Arbeitsgängen. Der anfangs weiße bis schwachgelbe Stoff wurde unter der Einwirkung von Luft und Sonne zitronengelb, dann grün und nahm schließlich eine prächtige violettrote Färbung an. Dieser Purpur war das Symbol der Macht der Könige. Jahrhunderte blieb er der wertvollste Farbstoff, und purpurne Gewänder zu tragen war stets das Vorrecht der Herrscher und Günstlinge in den Sklavenhalter- und Feudalstaaten.

Das Färben von 1 $m^2$ Stoff nach diesen Methoden kostete nach unserem Geld etwa 15 000 bis 20 000 Mark, denn 10 000 Schnecken mußten verarbeitet werden, um 1 g Purpurfarbstoff zu erhalten. Aber nicht nur die Sklaven von Tyrus schufteten, um für ihre Ausbeuter herrliche Farben zu gewinnen. Einige hundert Jahre später bildete der Indigo, der violettblaue Farbstoff aus der Pflanze »Indigofera tinctoria«, eine der großen Einnahmequellen der räuberischen britischen »Ostindischen Kompanie«. Etwa 6 bis 9 Mill. kg dieses wertvollen Farbstoffes, von dem das Kilo 1½ englische Pfund (damals 30 Goldmark) kostete, brachten Schiffe der »Ostindischen Kompanie« jährlich in alle Teile der Welt.

Es ist heute für uns eine Selbstverständlichkeit, daß wir billige Stoffe in leuchtend bunten Farben kaufen können. Ihre Herstellung

geht nicht mehr durch Sklavenarbeit oder in indischen Faktoreien vor sich. Farben werden heute von kundigen Chemiearbeitern in vielen unserer chemischen Betriebe erzeugt, darunter auch Purpur und Indigo. Diese haben allerdings ihren Nimbus verloren. Bessere, lichtechtere, synthetische Farbstoffe in großer Auswahl haben sie verdrängt.

### 8.1.1. Farbe aus Wolfen

Wo ist der Anfang dieser Entwicklung? Wer gab den Anstoß? Viele Namen müßten hier genannt werden. Es war wie bei einer Kettenreaktion. Einmal eingeleitet, ging es immer schneller und immer stürmischer voran.

1826, 1840 und 1841 stellen Unverdorben, Fritzsche und Zinin, unabhängig voneinander, Anilin aus Indigo her. Runge findet Anilin 1834 im Steinkohlenteer, im selben Jahre das Phenol und wenig später den ersten Teerfarbstoff, die Rosolsäure. In London gelingt 1856 dem jungen Perkin im Laboratorium Hofmanns die Darstellung von Mauvein, drei Jahre später verwirklicht Verguin in Lyon die Fuchsinsynthese, im Jahre 1868 wird durch Graebe und Liebermann das Geheimnis des Krapprots gelüftet, es folgen die Eosinsynthese von Baeyer und Caro und die Aufklärung der Anthrazenfarbstoffe durch Emil und Otto Fischer. Gekrönt wurden diese Erfolge durch die technische Indigosynthese durch Heumann und andere zur Jahrhundertwende.

Bereits 1911 exportierten die deutschen Firmen 22 000 t synthetischen Indigo und brachten mit ihren 1,5 Mill. kg billigem synthetischem Alizarin den Krappanbau fast völlig zum Erliegen. Heute gibt es über 50 000 Patente für Farbstoffsynthesen, etwa 15 000 Farben verschiedener Tönung sind auf dem Markt.

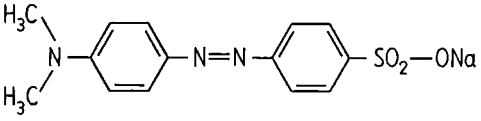
In Deutschland entwickelte sich, aufbauend auf den wissenschaftlichen Erkenntnissen, eine mächtige Farbstoffindustrie. Es entstand der monopolistische IG-Farben-Trust, der bereits bis zum ersten Weltkrieg 85% der Weltfarbstofferzeugung beherrschte und der sich in Deutschland zu einem Staat im Staate auswuchs. Seine treibende Rolle bei der Vorbereitung zweier Weltkriege, alle seine Verbrechen sind uns hinlänglich bekannt. Seit 1925 gehörte zur IG auch ein Betrieb, der von der Aktiengesellschaft Anilinfarbenfabrikation in Berlin, der sogenannten Agfa, im Mai 1895 gegründet wurde. In der DDR wurde er als VEB Farbenfabrik Wolfen zu einem sozialistischen Großbetrieb. Das im letzten Kriege schwer beschädigte Werk wurde am 1. April 1952 nach teilweisem Wiederaufbau von sowjetischen Organen den Werktätigen der DDR übergeben. Heute ist die Farbenfabrik Wolfen ein Teil des VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Die etwa 700 Erzeugnisse des Betriebes werden in 36 Länder exportiert, unter ihnen neben den schon genannten Farbstoffen auch Pharmazeutika, Riechstoffe und kosmetische Erzeugnisse sowie Stickstoffdünger, Pflanzenschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Waschmittelrohstoffe und Chemikalien. Zu ihrer Erzeugung muß der Betrieb 1300 Vor- und Zwischenprodukte zur Verfügung haben, dazu gehören auch Schwefelsäure und Natronlauge.

Ein beträchtlicher Anteil der Produkte, die Wolfen verlassen, sind Farbstoffe. Klassische Erzeugnisse des Werkes sind z. B. Schwefelschwarz-Farbstoffe und substantive Farbstoffe in Schwarz und Dunkelblau für die Cellulosefärbung. Hinzu kamen nach 1945 Neuentwicklungen von Buntfarbstoffen. Neue Anlagen entstanden, Vakuumfilter, Filterpressen, Zentrifugen, Vakuum-Destillationskolonnen, Autoklaven mit mechanischen Rührwerken, Kugelmühlen, Kühl- und Trokkenanlagen. Vieles ist hier kleiner als in anderen chemischen Produktionsstätten, die Produkte sind aber ungleich wertvoller. Ebenso wichtig war die Entwicklung neuer Sortimente und neuer Nuancen. Andere Betriebe entwickelten neue Fasern, von Wolfen verlangte man den Farbstoff dafür. Hier setzte die Forschung ein. Eines der Ergebnisse war die Entwicklung licht- und waschechter Farbstoffe, die seit 1957 im Cupraminfarbenbetrieb hergestellt werden. Neuentwicklungen helfen zugleich Importe einsparen. Wir können sicher sein, daß die Wolfener Forschungs- und Arbeitsgemeinschaften zusammen mit den sozialistischen Brigaden alles daransetzen werden, die Jahresproduktion an Farbstoffen weiter zu erhöhen.

Wenn wir uns also in Zukunft an einem schönen Kleid erfreuen, wenn wir sehen, wie unter den geschickten Händen eines Figaros eine schöne Frisur entsteht, wenn wir erleben, wie uns Chemikalien im Haushalt das Abwaschen erleichtern, wenn wir Zeugen sind, wie man tierischen Schädlingen mit Wofatox, Tinox, Selinon und Mux zu Leibe geht, dann wollen wir die vielen fleißigen Hände der Menschen nicht vergessen, die in Wolfen mit dafür sorgen, daß unser Leben schöner und reicher wird.

### 8.1.2. Das Geheimnis der Farben

Am Anfang dieses Abschnitts steht die Formel eines noch verhältnismäßig einfach gebauten Farbstoffes. Wir kennen ihn alle. Der Chemiker bezeichnet ihn als p,p'-Dimethylamino-azobenzensulfonsaures Natrium, wir kennen diesen Stoff schon als Methylorange und verwenden ihn als Indikator. Zum Färben ist er nicht geeignet, da ja durch Säurezusatz seine gelbe Farbe in Rot umschlägt.

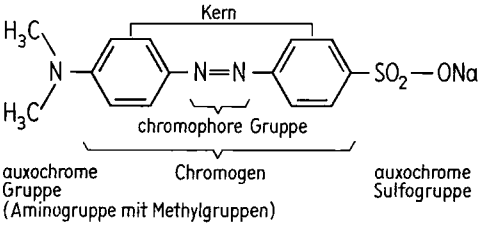



p, p'-Dimethylamino-azobenzensulfonsaures Natrium bzw. Methylorange

Es ist kein Zufall, daß die organischen Farbstoffe kompliziert aufgebaut sind. Die Erfahrungen und die theoretischen Untersuchungen zahlreicher namhafter Farbenchemiker lehrten, daß die Farbigkeit einer Verbindung eng mit der Molekülstruktur verknüpft ist. Der Grundkörper, den man auch als Kern bezeichnet, ist meist eine Ringverbindung. An ihr müssen sich Farbträger oder Chromophore befinden. Es sind dies ungesättigte Gruppen:
Ethylengruppe
Carbonylgruppe (Ketogruppe, Oxogruppe)
Acogruppe
Nitrosogruppe
Nitrogruppe
Thiocarbonylgruppe
Acomethingruppe

Kern und chromophore Gruppe heißen Chromogen oder Farberzeuger. Eine chromophore Gruppe genügt meist nicht, um Farbigkeit hervorzurufen. Das rotgelbe β-Karotin, der Farbstoff der Möhren, enthält z. B. 11 Doppelbindungen. Ferner ist die Häufung und die Art der Anordnung von Einfluß. Zur Vertiefung der Farbigkeit, zur Erreichung höherer Echtheit und zur Verschiebung der Nuancen müssen weitere Gruppen an den Kern mit dem Chromophor angelagert werden. Diese anzulagernden Farbhelfer oder Auxochrome sind vor allem Gruppen mit freien Elektronenpaaren wie die Hydroxylgruppe (—OH) und die Aminogruppe ($-NH_2$), die zugleich durch ihren sauren bzw. basischen Charakter die Affinität des Farbstoffes zur Textilfaser erhöhen. Trotz dieser Regeln ist das Auftauchen eines neuen Farbstoffes auch heute oft noch an Zufälligkeiten geknüpft.

Betrachten wir daraufhin noch einmal unser Methylorange:




### 8.1.3. Wir synthetisieren Farbstoffe aus Anilin

Das erste Teerfarbenpatent der Welt ließ der erst achtzehnjährige Perkin registrieren. Es war jener Farbstoff, den er Mauvein nannte, weil er ihn an die Farbe der Malven erinnerte. Violett wurde Modefarbe. Die Mauvein Factory Perkin & Co. trug mit dazu bei, denn Perkin verstand es, die Färber von der Güte des neuen Farbstoffes zu überzeugen. Über Frankreich gelangte der malvenfarbige Teerfarbstoff auch in die deutschen Länder.
Anilin und seine Verwandten, von denen in den folgenden Abschnitten oft die Rede sein wird, gehören zu den Giften der Abteilung 2. Versuche mit dieser Substanz werden folglich in unserem häuslichen Laboratorium nicht realisierbar sein. Wir führen sie im Rahmen

einer Arbeitsgemeinschaft unter Aufsicht eines Fachmannes durch. Das mindert den Erlebniswert nicht. Im Gegenteil; im Kollektiv erleben wir, wie schön und interessant das Reich der Farben ist.

GIFT

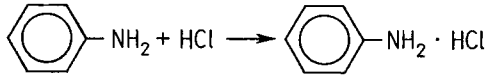
*Mauvein im Reagenzglas.* Aus toluidinhaltigem Anilin bildet sich Mauvein durch Einwirkung starker Oxydationsmittel. Wir pulverisieren wenig Kaliumpyrochromat (Vorsicht! Es ist ein Gift der Abt. 2!), feuchten mit einigen Tropfen Wasser an, damit ein Brei entsteht, geben 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und schütteln um. Eventuell können wir auch einmal kurz mit kleiner Flamme erwärmen. Zu 1 ml rohem Aminobenzen (ebenfalls Gift der Abt. 2) geben wir nun die Hälfte dieser frisch hergestellten Chromschwefelsäure und erwärmen vorsichtig. Die Mischung färbt sich violett. Wir lassen erkalten und ziehen den Farbstoff mit 10 bis 15 ml Wasser aus. Es sei bemerkt, daß der Versuch, Gewebe durch Eintauchen in die Mauveinlösung zu färben, wenig erfolgreich verlaufen wird.

GIFT

*Wir synthetisieren Anilingelb.* Zunächst lösen wir in einem Reagenzglas 2 g Natriumnitrit (Nitrite sind Gifte!) in 10 ml Wasser und in einem anderen ½ ml Aminobenzen in 5 ml Brennspiritus. Die Lösungen stellen wir kühl. Jetzt mischen wir in einem 250-ml-Erlenmeyerkolben, der mit Wasser gut gekühlt wird (besser Eiswasser oder Schnee), ½ ml Aminobenzen mit 2 ml konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich festes weißes Aminobenzenhydrochlorid, dem wir anschließend so lange Wasser zugeben (etwa 10 ml), bis es sich gelöst hat. Wir rühren dabei. Unter fortwährendem Kühlen und gleichzeitigem Rühren gießen wir langsam die wäßrige Lösung von Natriumnitrit (wir gewinnen es aus Natriumnitrat durch kräftiges Erhitzen im Reagenzglas) in den Erlenmeyerkolben, warten 2 bis 3 Minuten und fügen die Anilinlösung hinzu. Es bildet sich ein Niederschlag, der gelb bleibt, wenn wir immer gut gekühlt haben. Er besteht aus Anilingelb.

Unseren Farbstoff wollen wir für Farbversuche verwenden. Dazu müssen wir ihn durch Filtrieren von der Restlösung trennen. Der Farbstoff wird auf dem Filter mit etwas kaltem Wasser gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Wir wollen nun durch Reaktionsgleichungen verfolgen, wie es zur Bildung des Anilingelbs kam. Zunächst entstand salzsaures Aminobenzen (Aminobenzenhydrochlorid):

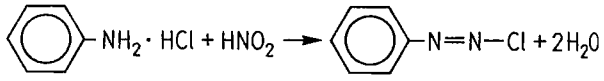



Aminobenzen (Anilin) Aminobenzenhydrochlorid

Die Salzsäuremenge war so bemessen, daß ein verbleibender Rest mit Natriumnitrit unter Bildung von salpetriger Säure reagierte:

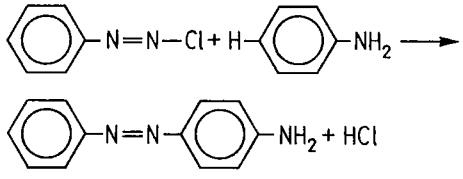
$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$

Salpetrige Säure und salzsaures Aminobenzen bilden zusammen das Diazobenzenchlorid:




Diazobenzenchlorid

Diazobenzenchlorid ist, durch seine chromophore Azogruppe bedingt, eine farbige Verbindung. Es färbt aber nicht. Deshalb muß noch die Aminogruppe eingeführt werden, die als auxochrome Gruppe wirkt:




p, 4-Aminobenzen (Anilingelb)

Anilingelb und Methylorange, das wir zu Beginn dieses Kapitels vorstellten, gehören zur Gruppe der Azofarbstoffe. Anilingelb wird heute nur noch selten zum Färben verwendet. Es wurde durch bessere Gelbfarbstoffe verdrängt.

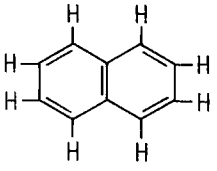
*Anilinschwarz, ein Baumwollfarbstoff.* 1863 entdeckt, gehört das Anilinschwarz zu den ältesten organischen Farbstoffen. Es ist ein chinoider Farbstoff mit der Bruttoformel $C_{48}H_{34}N_8$.

In einem Reagenzglas überschichten wir ½ ml Aminobenzen mit der gleichen Menge

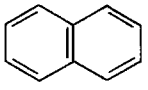
konzentrierter Salzsäure, schütteln um und geben langsam 7 ml Wasser zu. In das Gemisch gießen wir dann noch 4 ml konzentrierte Kaliumpyrochromatlösung und lassen den Ansatz etwa 5 bis 10 Minuten stehen. Dabei bemerken wir eine beginnende Schwarzfärbung. Anschließend gießen wir die Lösung in ein Becherglas von 100 ml Inhalt, lassen etwa ½ bis 1 Minute sieden und danach abkühlen. Das entstandene Anilinschwarz filtrieren wir ab und waschen den Farbstoff auf dem Filter mit Wasser aus. Er ist in Wasser und Ethanol unlöslich. Das dunkle Filtrat gießen wir weg.

### 8.1.4. Wir gewinnen Phthaleinfarbstoffe

Wir lernten bereit im Kap. 6.5.2. das Naphthalen kennen, das in der Mittelölfraktion des Steinkohlenteers zu etwa 6% enthalten ist.



Naphthalen



vereinfacht

Betrachten wir seine Strukturformel, so sehen wir, daß es aus 2 Ringen besteht, die 2 Glieder (C-Atome) gemeinsam haben. Es wird deshalb zu den kondensierten Ringsystemen gerechnet.

Aus Naphthalen wird durch katalytische Oxydation die Phthalsäure (1,2-Benzendicarbonsäure) gewonnen, und aus dieser entsteht das Anhydrid durch Wasserabspaltung. Phthalsäure ist im Handel erhältlich. Wir benötigen für unsere Farbstoffversuche das Anhydrid, das wir uns selbst bereiten.

*Phthalsäureanhydrid aus Phthalsäure.* Auf dem Sandbad erwärmen wir in einer Porzellanschale langsam etwas Phthalsäure. Die Schale decken wir mit einem Uhrglas oder einer gleich großen Porzellanschale ab. Die Phthalsäure schmilzt bei 230 °C, und an der Abdekkung sehen wir bald ein Sublimat aus schönen langen Nadeln — das Phthalsäureanhydrid.

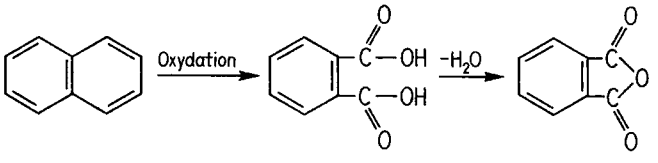
Aus diesem Phthalsäureanhydrid wollen wir nun einige Farbstoffe herstellen.

*Gewinnung des Indikators Phenolphthalein.* In der Porzellanschale vermischen wir zuerst einige Kristalle von Hydroxybenzen mit der dreifachen Menge Phthalsäureanhydrid. Aus einer Pipette tropfen wir nun so lange Schwefelsäure dazu, bis die Mischung gut durchfeuchtet ist. Jetzt erwärmen wir einige Minuten lang auf einem Asbestdrahtnetz mit kleiner Flamme und rühren fortwährend mit dem Glasstab. Wenn weiße Nebel aufsteigen, unterbrechen wir das Erwärmen für kurze Zeit. Es treten sonst zu große Verluste an Phthalsäureanhydrid auf, das bei 131,6 °C siedet. Schließlich beobachten wir, daß sich die Schmelze rotbraun bis orange färbt. Die Reaktion ist nun beendet.

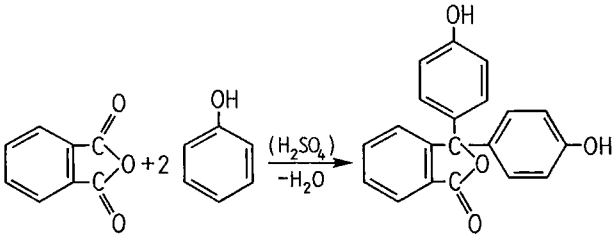
Wir gießen die Schmelze in ein Becherglas mit Wasser. Ein weißes Pulver scheidet sich ab. Es besteht vorwiegend aus Phenolphthalein nebst Resten von Phthalsäureanhydrid.

Mit einem Teil des Wassers spülen wir die Porzellanschale aus, dann rühren wir noch einmal kräftig mit dem Glasstab, damit das Phenolphthalein gewaschen wird, lassen absetzen und gießen das darüberstehende Wasser ab.

Nun lösen wir den Farbstoff in etwas Ethanol (Brennspiritus) und können ihn als Indikator verwenden. Wenn ein Tropfen unserer Indikatorlösung mit einer Lauge eine tiefrote Färbung hervorruft, die bei Säurezugabe wieder verschwindet, haben wir die Gewißheit, daß die Synthese gelungen ist.




Naphthalen — 1, 2-Benzendicarbonsäure (Phthalsäure) — Phthalsäureanhydrid



Phenolphthalein

Phenolphthalein ist der einfachste Phthaleinfarbstoff. Seine Synthese geht auf den deutschen Chemiker Baeyer (1871) zurück. Es handelt sich um eine Kondensationsreaktion, bei der die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel wirkt.

Phenolphthalein ist zur Faserfärbung ungeeignet (Farbumschlag), wird aber vorwiegend als Indikator verwendet. Außerdem ist es als Abführmittel bekannt.

Enge Verwandte des Phenolphthaleins sind Fluoreszein und Eosin.

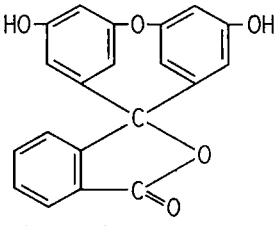
*Wir stellen den Farbstoff der Badetabletten her.* Badetabletten enthalten neben verschiedenen Salzen und ätherischen Ölen auch einen Farbstoff, der auffallendes Licht verschluckt, »absorbiert«, und es sofort wieder ausstrahlt. Das ausgestrahlte Licht ist energieärmer, also langwelliger als das absorbierte. Diese Erscheinung heißt Fluoreszenz, der Farbstoff Fluoreszein.

Wir verfahren wie bei der Phenolphthaleinherstellung, nur nehmen wir an Stelle von Hydroxybenzen eines seiner Homologen, das 1,3-Dihydroxybenzen (Resorcin) in gleicher Menge wie das Phthalsäureanhydrid und erwärmen allmählich auf 180 °C.

Die Schmelze sieht blutrot aus und ist dickflüssig. Wir lassen erstarren und verarbeiten sie folgendermaßen weiter.

Eine Hälfte bewahren wir für weitere Versuche auf, die andere geben wir in ein Reagenzglas, versetzen sie mit verdünntem Ammoniumhydroxid oder Natronlauge, erwärmen leicht und schütteln. Es bildet sich ein Salz, das sich mit intensiver Farbe löst. Da die noch vorhandene Schwefelsäure erst neutralisiert werden muß, müssen wir genügend Lauge nehmen. (Vorsicht! Beim Neutralisieren kommt es zur Wärmeentwicklung.)

Einen Tropfen der Lösung lassen wir in ein größeres Glas mit Wasser fallen und rühren um. Nun halten wir die Lösung gegen das Licht. Sie erscheint gelb. Die Flüssigkeit zeigt hellgrüne Fluoreszenz, wenn man sie von oben oder in Richtung des einfallenden Lichtes gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet.



Fluoreszein

Selbst kleinste Mengen des Farbstoffes können durch die Fluoreszenz noch nachgewiesen werden. 1 g Fluoreszein ruft in 40 000 l Wasser eine deutliche Färbung hervor. So genügen 250 g des Farbstoffes, um das Wasser in einem Schwimmbecken von 100 m Länge, 25 m Breite und 2 m Tiefe zu färben.

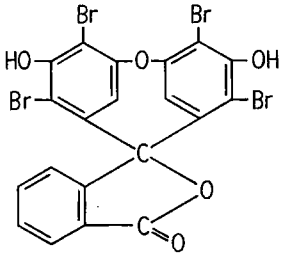
Die außerordentlich gute Nachweisbarkeit geringster Mengen Fluoreszein hat man öfter ausgenutzt, um den unterirdischen Lauf von Flüssen zu verfolgen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Untersuchung der Donauversickerung. Wie vielen bekannt sein wird, versickert am Oberlauf der Donau in der Nähe des Bahnknotenpunktes Immendingen der größte Teil des Donauwassers in dem lokkeren Kalkgestein. Um festzustellen, welchen Weg das Wasser nimmt, wurden 1877 10 kg Fluoreszein bei Immendingen in die Donau geschüttet. Einer der aufgestellten Posten sah 60 Stunden später in dem Flüßchen Aach im Hegau deutliche Fluoreszenz. Damit war

nachgewiesen, daß das Donauwasser größtenteils in dem zerklüfteten Gestein zu der etwa 15 km entfernten Quelle der Aach fließt und von dort zu dem zum Bodensee gehörigen Untersee gelangt.

*Schön wie die Morgenröte.* Ein naher Verwandter des Fluoreszeins ist ein Farbstoff, der seinen Namen nach dem griechischen Wort éos (die Morgenröte) erhielt, weil er dunkelrote Kristalle bildet, die sich in Wasser zu einer rosaroten Flüssigkeit lösen. Die rote Tinte, an die sich mancher wegen ihrer Verwendung in der Schule nur ungern erinnert, ist eine Eosinlösung. Sie zeigt grüne Fluoreszenz. Das können wir an den Stahlfedern beobachten, die zum Schreiben mit roter Tinte verwendet wurden. Eosin wurde, kaum entdeckt, einer der begehrtesten Rotfarbstoffe für Woll-, Baumwoll- und Seidenfärberei.

Wir finden Eosin im Lippenstift, als Warnfarbstoff bei vergifteten Lebensmitteln; Konditoren verwenden es zur Färbung von Zukkerwaren, die Biologen zur Bakterienfärbung.

Die Herstellung von Eosin ist an das Vorhandensein einiger Tropfen Brom gebunden; der Versuch wird demzufolge nur den Mitgliedern von Arbeitsgemeinschaften möglich sein.




Eosin

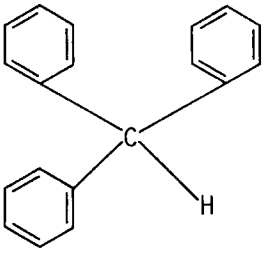
GIFT

(Brom ist ein Gift der Abt. 2. Bromdämpfe ätzen Augen und Atemwege. Bromspritzer verursachen auf der Haut schmerzhafte Entzündungen. Versuche mit Brom müssen wir deshalb unter Verwendung von Gummihandschuhen und einer Schutzbrille stets unter dem Abzug oder im Freien durchführen.)

Zu dem restlichen Teil unseres selbst hergestellten Fluoreszeins lassen wir in eine Porzellanschale 1 bis 2 Tropfen Brom fließen und erwärmen leicht. Nach dem Abkühlen geben wir einige ml Natronlauge hinzu. Wenn Rotfärbung aufgetreten ist, verdünnen wir im Reagenzglas einen Tropfen des Farbstoffes mit Wasser, um die Fluoreszenz betrachten zu können. Den Rest verwenden wir zu Färbeversuchen.

Um beispielsweise bei der Untersuchung organischer Verbindungen Brom neben Chlor nachzuweisen, bedienen wir uns der Eosinprobe. Wir stellen uns Fluoreszeinpapier her, indem wir Filterpapier mit Fluoreszeinlösung tränken und trocknen lassen. Das Papier schneiden wir dann in Streifen von Lackmuspapiergröße. Auf einen dieser Streifen tropfen wir etwas der zu untersuchenden Substanz und halten es anschließend über die Öffnung einer mit konzentriertem Ammoniumhydroxid gefüllten Flasche. Bei Gegenwart von Brom nimmt das Papier an der betupften Stelle eine blaßrosa Färbung an.

Wenn wir am Schluß dieses Kapitels noch einen Blick auf die Formel des Triphenylmethans werfen, wo wird uns klar, warum die Farbstoffe Phenolphthalein, Fluoreszein und Eosin in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe zusammengefaßt werden.




Triphenylmethan

## 8.2. Chemie im Kampf gegen Krankheiten

In immer stärkerem Maße haben moderne Medikamente dazu beigetragen, die Gesundheit unserer Menschen zu erhalten und damit das Durchschnittsalter wesentlich zu verlängern. Viele früher gefürchtete Infektionskrankheiten und vor allem auch die inneren Bauchhöhleninfektionen bei Operationen haben ihren Schrecken durch die Bereitstellung moderner Antibiotika verloren. Darüber hin-

aus stehen den Ärzten Tausende verschiedenartiger Arzneimittel zur Gesunderhaltung des Menschen und zum Kampf gegen Krankheitserscheinungen zur Verfügung. Gerade im Bereich der pharmazeutischen Chemie bewährt sich auch in zunehmendem Maße die Kooperation innerhalb der sozialistischen Staatengemeinschaft, durch die eine arbeitsteilige Spezialisierung auf bestimmte Medikamentengruppen und eine effektivere Produktion möglich werden. Häufig entdecken wir unter den Medikamenten, die uns der Arzt verordnet, Erzeugnisse aus der VR Polen, der ČSSR oder der Ungarischen Volksrepublik. Selbstverständlich tragen auch die pharmazeutischen Betriebe der DDR wesentlich zur Bereitstellung neuer hochwertiger Arzneimittel bei, und ein immer größerer Anteil wird in die sozialistischen Länder, aber auch in viele andere Staaten, darunter die Entwicklungsländer Afrikas und Lateinamerikas, exportiert.

In einer kleinen Laborabteilung des VEB Jenaer Glaswerke Schott & Gen. begann die Geschichte unseres heute größten Arzneimittelwerkes, des VEB Jenapharm. Der Betrieb erhielt seinerzeit die Aufgabe, den dringenden Bedarf an Penicillin und anderen wichtigen Pharmazeutika in möglichst kurzer Frist umfassend zu decken. Schon sehr bald gab es beachtliche Erfolge. Heute ist der Betrieb längst in geräumigen, lichten Neubauten untergebracht und stellt fast 25% der Gesamtproduktion an Arzneimitteln in der DDR her. 2500 Beschäftigte, davon mehr als die Hälfte Frauen, sorgen hier durch ihre Qualitätsarbeit für die Erhaltung unserer Gesundheit. Peinlichste Sauberkeit und gewissenhafte Kontrollen sind oberstes Gebot. Die wichtigsten Betriebsteile, in denen die bakterientötenden Stoffe hergestellt werden, sind völlig gegen das Eindringen von Krankheitskeimen von außen abgeschlossen. Der Weg in diese Räume führt nur über eine Schleuse, die den Benutzer mit bläulichem Licht und kribbelndem Ozongeruch empfängt. Mit ultravioletem Licht wird die Kleidung jedes Passanten sterilisiert, damit keine Krankheitskeime eingeschleppt werden können.

Die Herstellung der wichtigsten bakterientötenden Stoffe oder »Antibiotika«, z. B. Penicillin und Streptomycin, erfolgt noch nicht synthetisch, obwohl das heute bei den meisten dieser Stoffe möglich wäre. Die Chemiker verfügen über winzige Helfer, die ihnen die Antibiotika billiger liefern. In riesigen Tankanlagen, die zwei Stockwerke eines umfangreichen Gebäudes ausfüllen, wuchern Schimmelpilze der Gattung »Penicillium« in Nährlösungen. Die Pilze bilden in ihrem fadenförmigen Gewebe jenen Wunderstoff, der bereits zum millionenfachen Lebensretter geworden ist, das Penicillin. Verwandte dieses Schimmelpilzes können wir häufig beobachten, wenn wir ein Stück feuchtes Brot längere Zeit an einen warmen Ort legen. Sie spielen übrigens auch bei der Bereitung mancher Käsesorten (Camembert) eine wichtige Rolle.

Fast ebenso wichtig wie das Penicillin ist das Streptomycin, durch dessen Anwendung die Lungenentzündung, die Tuberkulose und andere gefürchtete Krankheiten viel von ihrem Schrecken verloren haben. Es wird von Strahlenpilzen gebildet, die häufig im Waldboden wuchern und zum würzigen Waldduft beitragen. Auch dieser Strahlenpilz wird in größtem Umfang in Nährlösungen gezüchtet.

Die Aufgaben des Chemikers bei der Gewinnung dieser Antibiotika sind vielseitig und kompliziert. Sie erstrecken sich von der Zubereitung der Nährlösungen bis zu der außerordentlich schwierigen Abtrennung der reinen Antibiotika aus dem Pilzgewebe. Die abgetrennten Stoffe müssen schließlich noch genau dosiert und durch geeignete Zusätze haltbar gemacht werden. Nicht weniger als 500 t Lösungsmittel, Chemikalien usw. werden zur Herstellung von 1 kg Streptomycin verbraucht.

Noch viele andere Arzneimittel stellt der VEB Jenapharm her oder wird ihre Produktion in den nächsten Jahren aufnehmen. Vielleicht wird er uns eines Tages auch Heilmittel gegen die letzte große Geißel der Menschheit, den Krebs, liefern können.

### 8.2.1. Anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin — ein einfaches Desinfektionsmittel

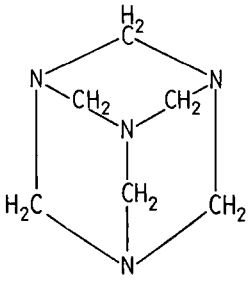
Kurz und prägnant sind die Namen der meisten Arzneimittel. Doch handelt es sich dabei fast stets um Firmenbezeichnungen, die uns

keine Auskunft über die chemische Natur der wirksamen Stoffe geben. Erst wenn wir ein Tablettenröhrchen näher betrachten, entdekken wir in Kleindruck die Angaben der genauen chemischen Zusammensetzung. Viele der dort angeführten chemischen Bezeichnungen sind so lang, daß wir sie kaum entziffern oder gar aussprechen können. Doch gerade diese Namen geben dem Fachmann Aufschluß über die Struktur der betreffenden Substanzen. Tatsächlich sind die Pharmazeutika in chemischer Hinsicht meist sehr komplizierte Stoffe, und ihre Herstellung erfordert zahlreiche mühevolle Einzeloperationen. Dabei ist der eigentlich wirksame Bestandteil häufig recht einfacher Natur, er muß jedoch an andere chemische Gruppen angelagert werden, damit er eine optimale Wirkung entfalten kann. Diese zunächst unnötig scheinenden Nebengruppen veredeln den wirksamen Molekülrest in mannigfacher Weise: Sie steigern bei richtiger Auswahl die therapeutischen Eigenschaften, schwächen unliebsame Nebenwirkungen des Medikaments ab, verbessern den Geschmack und sorgen nicht zuletzt dafür, daß der aktive Bestandteil erst in den Körperorganen freigesetzt wird, in denen er wirksam werden soll.

*Wir stellen ein Medikament her.* Um einen Eindruck vom Wesen dieser komplizierten Verbindungen zu gewinnen, wollen wir anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin, ein Medikament zur Desinfektion der Harnorgane, synthetisieren. Wir benötigen 25 ml Methanallösung (Formalin) 35%ig (Vorsicht, Gift!), 10 ml Ammoniak 25%ig, 25 g Citronensäure, fein gepulvert, 10 ml konzentrierte Salzsäure, 100 ml Ethanol (Brennspiritus) und schließlich 3 g Aktivkohle.

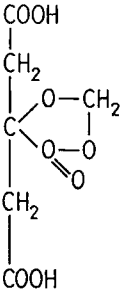
Der komplizierte Name des Medikaments sagt uns, daß es durch Verbindung von zwei Bestandteilen, nämlich Hexamethylentetramin und Anhydromethylencitronensäure, entsteht. Wir müssen daher in unserem Versuch zunächst diese beiden Zwischenprodukte aufbauen.

Im Hexamethylentetramin sind 6 Methylengruppen (—$CH_2$—) mit 4 N-Atomen aus Aminogruppen ($NH_2$—) so verschweißt, daß ein System von Ringen entsteht, die ein Tetraeder bilden.



Hexamethylentetramin (Hexamin)

Zu seiner Herstellung geben wir 12,5 ml der Methanallösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben (Inhalt etwa 100 ml), den wir mit kaltem Wasser gut kühlen. Nach und nach fügen wir nun in kleinen Portionen 15 ml Ammoniak hinzu. Danach verschließen wir den Kolben mit einem Gummipfropfen und lassen ihn 1 bis 2 Stunden in kaltem Wasser stehen. Jetzt geben wir nochmals 2,5 ml Ammoniak hinzu, lassen weitere 24 Stunden stehen und gießen die Lösung in flache Teller oder Uhrgläser. An einem mäßig warmen Ort (Zentralheizung oder Ofen) lassen wir die Lösung langsam eindunsten, wobei ein kristalliner Rückstand entsteht. Wir kratzen den Rückstand mit einem Spatel zusammen, geben ihn in den gereinigten, trockenen Erlenmeyerkolben und lösen in etwa 60 ml Alkohol, wozu wir auf dem Wasserbad erwärmen. Zur Lösung fügen wir etwa 1 g Aktivkohle hinzu, dunsten auf dem Wasserbad etwas ein und lassen abkühlen, wobei das reine Hexamethylentetramin auskristallisiert. Wir filtrieren ab und bestimmen durch Wägen die Ausbeute, die bei sorgfältigem Arbeiten ungefähr 80% der Ausgangsprodukte, also 5 bis 6 g, beträgt.



Anhydromethylencitronensäure

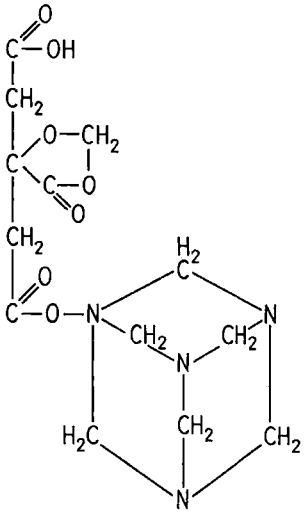
Anhydromethylencitronensäure entsteht, wie der Name dem Fachmann verrät, aus Citronensäure durch Anlagerung einer Methylengruppe und Abspaltung von Wasserstoff. Wir lassen dazu in Gegenwart von Salzsäure Methanal auf die Citronensäure einwirken. Die Salzsäure beschleunigt als Katalysator diesen Prozeß.

Da bei der Reaktion beißende Dämpfe entstehen, führen wir sie im Freien oder unter dem Abzug durch. Wir bauen ein Wasserbad auf und setzen eine Porzellanschale (8 bis 10 cm Durchmesser) darauf, in die wir 25 g Citronensäure, 10 ml Methanallösung und 10 ml reine konzentrierte Salzsäure geben. Nun erwärmen wir unter gleichzeitigem Rühren. Mit einem Thermometer kontrollieren wir die Temperatur des Wasserbades, die 80 bis 85 °C, auf keinen Fall mehr, betragen soll. Wenn sich nach reichlich einer halben Stunde eine Schicht feiner Kriställchen auf der Oberfläche des Gemisches bildet, setzen wir das Erwärmen noch 15 Minuten fort und bringen die Schale dann auf Eis oder Schnee, notfalls in kaltes Wasser, zum raschen Abkühlen. Es bildet sich ein dicker Kristallbrei, den wir filtrieren oder, besser, auf einer Nutsche mit der Wasserstrahlpumpe absaugen. Zur Reinigung wird der Filterkuchen, die rohe Anhydromethylencitronensäure, in feuchtem Zustand gewogen, in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit reichlich dem Anderthalbfachen seines Gewichtes in heißem destilliertem Wasser aufgelöst und Aktivkohle hinzugegeben. Dann filtrieren wir die heiße Lösung möglichst rasch durch den Faltenfilter im vorher angewärmten Trichter und stellen das Filtrat zur Kristallisation recht kühl, am besten auf Eis. Nach einigen Stunden hat sich die Anhydromethylencitronensäure größtenteils in Form reinweißer Kristalle abgeschieden, die wir abfiltrieren oder auf der Nutsche absaugen und auf Filtrierpapier bei mäßiger Wärme trocknen. Die Ausbeute beträgt bei genauem Arbeiten 10 g.

GAS

Mit der Herstellung der beiden Zwischenprodukte haben wir den schwierigsten Teil der Synthese geschafft. Um das Medikament selbst zu erhalten, brauchen wir die beiden Stoffe nur in gelöster Form in der Wärme zu vereinigen. Dazu lösen wir in zwei Bechergläsern (100 bzw. 250 ml Inhalt) 5 g Anhydromethylencitronensäure in 20 ml Alkohol und 3,5 g Hexamethylentetramin in 30 ml Alkohol. Zur Auflösung erwärmen wir beide Bechergläser gleichzeitig im Wasserbad auf etwa 80 °C. Nun schütten wir die gelöste Anhydromethylencitronensäure im heißen Zustand rasch in das größere Becherglas, in dem wir das Hexamethylentetramin gelöst haben. Dabei verrühren wir mit dem Glasstab möglichst lebhaft. Das Medikament scheidet sich vollständig als weißer Niederschlag ab und wird durch Filtrieren abgetrennt.

Das Präparat ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol fast unlöslich und ist geschmack- und geruchlos. Angefeuchtetes blaues Lackmuspapier wird gerötet, da noch freie Säuregruppen der Citronensäure vorhanden sind. In ein Reagenzglas geben wir eine Messerspitze des Pulvers, fügen etwas Natronlauge hinzu und erwärmen leicht. Wir merken am stechenden Geruch des Methanals, daß eine Spaltung eingetreten ist. Darauf beruht auch die pharmazeutische Anwendung. Das eingenommene Medikament spaltet in den Harnorganen Methanal ab und wirkt dadurch desinfizierend, die Citronensäure außerdem harnreinigend. Allerdings wollen wir unser Präparat nicht einnehmen, da es infolge der Unsauberkeit unserer Ausgangsmaterialien leicht andere, eventuell schädliche Stoffe enthalten kann!



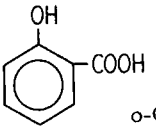
Anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin

Wir erinnern nun an die einleitenden Ausführungen. Der wirksame Bestandteil unseres Medikaments ist das einfache Methanal. Dieses ist aber infolge seines unangenehmen Geruchs und Geschmacks nicht zur Einnahme geeignet. Das Hexamethylentetramin ist zwar geruchlos und schmeckt süßlich-bitter, es eignet sich aber gleichfalls nicht zur Desinfektion der Harnorgane, da es bereits mit verdünnten Säuren das Alkanal abspaltet. (Davon wollen wir uns durch einen Versuch überzeugen!) Eingenommenes Hexamethylentetramin würde daher bereits durch die Magensalzsäure gespalten, das gebildete Methanal würde sich dann an Eiweißstoffe des Mageninhaltes anlagern und somit vorzeitig unwirksam. Deshalb bringt man diesen Stoff durch Verbindung mit der Anhydromethylencitronensäure in eine unlösliche Form, die erst in den Harnorganen zerlegt wird. Hexamethylentetramin selbst sowie andere wasserlösliche Abkömmlinge werden dagegen sehr häufig zur äußerlichen Desinfektion und zur Bekämpfung übermäßiger Schweißabsonderung angewendet.

### 8.2.2. Rund um die Salicylsäure

Jeder von uns hat schon einmal Fieber gehabt. Steigt die Temperatur zu hoch, so verordnet uns der Arzt häufig Acesal-Tabletten. Bereits kurze Zeit nach dem Einnehmen einer solchen Tablette, die leicht süßlich schmeckt und zusammenziehend wirkt, sinkt die Körpertemperatur beträchtlich ab, wobei als Begleiterscheinung starke Schweißausbrüche auftreten. Betrachten wir das Tablettenröhrchen, so finden wir unter dem Fabriknamen des Medikaments seine genaue chemische Bezeichnung: Acetylsalicylsäure. Acesal ist eines der wichtigsten Medikamente, die im VEB Chemisch-Pharmazeutisches Werk Oranienburg erzeugt werden. Schon unseren Eltern und Großeltern hat die Acetylsalicylsäure geholfen. Unter dem damaligen Fabriknamen »Aspirin« erlangte sie beinahe sprichwörtliche Bedeutung. Sie gehört zu den ältesten synthetisch erzeugten Arzneimitteln und nimmt auch heute noch hinsichtlich der Produktionsmenge die erste Stelle ein. Ihrer chemischen Natur nach ist sie ein Abkömmling der Salicylsäure, mit der wir uns zunächst beschäftigen wollen.

Die chemische Natur der Salicylsäure geht aus ihrer Strukturformel hervor.




o-Oxybenzensäure (Salicylsäure)

Am Benzenring sind in benachbarter Stellung eine OH-Gruppe wie beim Phenol und eine COOH-Gruppe wie bei der Benzoesäure angeordnet. In der Natur ist die Salicylsäure weit verbreitet. Ihre Abkömmlinge finden sich meist an Traubenzucker gebunden, vor allem in den Blättern der Weiden, nach deren lateinischem Gattungsnamen »Salix« der Name Salicylsäure geprägt worden ist, sowie in verschiedenen ätherischen Ölen ausländischer Pflanzen.

Früher wurde Salicylsäure aus Weidenextrakten oder aus dem amerikanischen Wintergrünöl hergestellt. Aber schon 1873 entdeckte der deutsche Chemiker Kolbe einen Weg zu ihrer synthetischen Gewinnung, der auch heute im großtechnischen Maßstab angewendet wird. Dabei wird Phenol unter Mitwirkung von Natrium mit Kohlensäure umgesetzt. Zunächst wurde Salicylsäure im Kilogrammaßstab nach diesem Verfahren fabriziert. Doch bald erkannte man die Brauchbarkeit der Säure als Konservierungsmittel sowie die therapeutische Wirkung der Salicylsäure und einiger ihrer Abkömmlinge bei Fieber und Rheumatismus. Damit stieg die Nachfrage sprunghaft. Schon 1878 wurden 25 000 kg erzeugt, und es dürfte damals kaum eine größere Apotheke in der Welt gegeben haben, die nicht deutsche Salicylsäure vorrätig hielt. Sie war somit der Stammvater der ersten synthetischen Arzneimittel, und mit der Produktion von Salicylsäure begann überhaupt erst die Entwicklung der pharmazeutischen Industrie.

*Wir experimentieren mit Salicylsäure.* Für die folgenden Versuche verwenden wir käufliche Salicylsäure, ein kristallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser sowie in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagenzglas sublimiert sie, während sie bei

schnellem Erhitzen in Phenol und Kohlendioxid gespalten wird.

Salicylsäure und viele ihrer Abkömmlinge zeigen mit dreiwertigen Eisensalzen eine intensive Violettfärbung. Wir lösen wenig Salicylsäure in Wasser und geben einige Tropfen stark verdünnter Eisen(III)-chloridlösung hinzu. Die Färbung ist beim Stehen und beim Erwärmen der Lösung beständig. Allerdings geben auch andere organische Verbindungen ähnliche Reaktionen mit Eisenchlorid. Wir lösen nun einen Tropfen bzw. ein Kriställchen Phenol (Vorsicht! Gift!) in Wasser und versetzen mit Eisenchlorid, wobei sich wiederum eine violette Färbung zeigt. In zwei weiteren Reagenzglasversuchen lösen wir Phenol bzw. Salicylsäure jedoch in Alkohol. Jetzt liefert nur noch die Salicylsäure mit Eisenchlorid eine Färbung.

GIFT

Wir wägen 0,5 g Salicylsäure ab und lösen sie in einem Becherglas unter leichtem Erwärmen in 250 ml Wasser. Jetzt entnehmen wir 1 ml mit der Pipette und verdünnen im Reagenzglas mit 9 ml Wasser. Aus diesem Reagenzglas entnehmen wir wieder 1 ml und verdünnen in einem zweiten Reagenzglas abermals auf $\frac{1}{10}$. In einem dritten und einem vierten Reagenzglas wird erneut auf die gleiche Weise verdünnt. Jetzt fügen wir zu jedem der vier Gläser unter leichtem Erwärmen einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und beobachten, bis zu welcher Verdünnung die violette Färbung noch erkennbar ist.

Salicylsäure liefert noch einige andere Reaktionen, die zu ihrem Nachweis dienen können und die uns zugleich ihr chemisches Verhalten veranschaulichen.

In ein Reagenzglas geben wir 3 ml konzentrierte Schwefelsäure und fügen vorsichtig 3 Tropfen Methanallösung (Formalin) hinzu. Diese Lösung wird als »Koberts Reagens« bezeichnet. Wenn wir eine winzige Menge Salicylsäure auf ein Uhrglas bringen, 2 Tropfen Schwefelsäure hinzugeben und nach einigen Minuten mit einem Tropfen des Reagens versetzen, so zeigt sich nach einigen Minuten eine rosa Färbung (leicht erwärmen).

Zu einer kleinen Menge der früher hergestellten Salicylsäurelösung geben wir einige Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung und erhitzen. Wir beobachten eine lebhafte smaragd-grüne Färbung.

In ein Probierglas geben wir eine Messerspitze Kaliumpyrochromat und einige ml verdünnte Schwefelsäure (etwa 10%ig). Nach Zugabe einer Messerspitze Salicylsäure erwärmen wir mäßig über der Bunsenflamme. Bei vorsichtigem Riechen erkennen wir an dem stechenden Geruch, daß sich Methansäure gebildet hat.
Salicylsäure wird von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen. Durch die verdünnte Chromsäurelösung wird sie in Methansäure und Kohlensäure verwandelt. Noch energischer wirkt Kaliumpermanganat, das die Salicylsäure fast quantitativ zu Kohlensäure oxydiert (nasse Verbrennung).

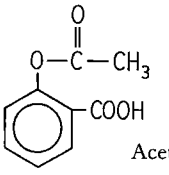
Ähnlich wie die Fettsäuren vermag auch Salicylsäure mit Alkoholen unter Wasserabspaltung Ester zu bilden. Diese finden sich z. T. in der Natur, und einige werden in der Parfümindustrie als angenehm duftende Riechstoffe verwendet. In einem Probierglas erwärmen wir 1 g Salicylsäure mit 1,5 ml Methanol (Vorsicht! Gift!) und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Schon nach kurzer Zeit bemerken wir den angenehmen Geruch des Methylsalicylates. Dieser Methylester der Salicylsäure ist ein Bestandteil des schon erwähnten Wintergrünöls. Früher wurde er daraus abgetrennt, heute stellt man ihn fast ausschließlich synthetisch her. Er ist ein wichtiger Riechstoff und wird in der Medizin – mit Olivenöl gemischt – als Einreibemittel gegen Rheuma verwendet.

GIFT

Auch mit Phenol bildet die Salicylsäure einen Ester, der unter dem Namen Salol in der pharmazeutischen Industrie viel benutzt wird, z. B. gegen Gelenkrheumatismus, bei Neuralgie und als mildes Desinfektionsmittel. Er bildet sich schon bei raschem Erhitzen von Salicylsäure in unreiner Form und wird in der Technik durch Zusammenschmelzen von Salicylsäure, Phenol und einem wasserentziehenden Mittel hergestellt.

Auch der eingangs erwähnte Hauptbestandteil unserer Fieber- und Zahnschmerztabletten, die Acetylsalicylsäure, ist eine Art Ester, doch wirkt hier die Salicylsäure vermöge ihrer OH-Gruppe als Alkohol, der mit der Essigsäure verbunden ist. Da die Herstellung für uns schwierig ist, wollen wir nur einige einfache Reaktionen ausführen. Wir lösen eine Tablette Acesal unter leichtem Er-

wärmen und Rühren in 200 ml Wasser. Mit Indikatorpapier prüfen wir die Reaktion. Da die Salicylsäuregruppe noch erhalten ist, reagiert die Lösung sauer. Wir untersuchen, ob mit Eisenchlorid oder Kupfersulfat die oben beschriebenen Reaktionen der Salicylsäure auftreten. Ein Stückchen einer Tablette zeigt mit Koberts Reagens die gleiche Reaktion wie Salicylsäure. Auch Salol liefert die gleiche Reaktion. Wir können nun unsere Hausapotheke inspizieren und wollen die verschiedensten Fieber-, Kopf- und Zahnschmerz- sowie Rheumamittel auf Salicylsäure oder ihre Ester untersuchen. Sicher finden wir mehrfach eine positive Reaktion, und das zeigt uns wiederum, welche hervorragende Rolle die Salicylsäure noch immer in der pharmazeutischen Industrie spielt.



Acetylsalicylsäure

Salicylsäure sowie Benzoesäure beeinträchtigen schon in geringer Konzentration das Wachstum von Hefe- und Schimmelpilzen sowie mancher Bakterien. Infolgedessen werden diese beiden Stoffe in größtem Umfang zur chemischen Konservierung von Lebensmitteln verwendet. Günstig sind die geringe Schädlichkeit und der schwache Eigengeschmack dieser beiden Stoffe. Im allgemeinen reicht ein Zusatz von 0,1% einer der Säuren, um die alkoholische Gärung oder das Wachstum von Schimmelpilzen zu verhindern. Wir können uns davon sehr leicht überzeugen, indem wir etwas Brot, einige Früchte oder andere Nahrungsmittel auf ein Uhrglas legen und mit einer stark verdünnten Salicylsäurelösung befeuchten. Zur Kontrolle empfiehlt es sich, einige der Proben nur mit Wasser zu befeuchten. Wenn die Proben warm und feucht aufbewahrt werden, so beobachten wir schon nach wenigen Tagen ein reges Wachstum von Schimmelpilzen, während die mit Salicylsäure behandelten Speisen keinerlei Befall aufweisen. Weniger empfiehlt es sich dagegen, den gärenden Fruchtmost des Vaters mit Salicylsäure zu versetzen, denn die Weingärung wird gleichfalls unterbunden. Das wird ausgenutzt, um Most, Fruchtsäfte und dergleichen von vornherein vor dem Gären zu bewahren.

## 8.3. Von Duftstoffen, Kosmetika und Waschmitteln

»Und sie machte halt bei einem Händler von Parfümerien, und sie nahm von ihm zehn verschiedene Wässer: Rosenwasser mit Moschus versetzt, Orangenblütenwasser, Wasserlilien-, Weidenblüten- und Veilchenwasser und noch fünf andere Arten. Und sie kaufte auch Zuckerlaibe, eine Flasche zum Zerstäuben, ein Stück Weihrauch, Aloeholz, graue Ambra und Moschus und Kerzen aus Wachs von Alexandria, und das Ganze legte sie in den Korb und sagte: ›Nimm deinen Korb und folge mir‹ . . .«

Soviel aus der Geschichte des Lastträgers und der drei Damen aus Bagdad, einem der schönsten Märchen aus Tausendundeiner Nacht. Wunderbare Blütenwasser, balsamisch duftende Räucherstoffe, Edelsteine und erlesene Speisen waren einst im Orient der Inbegriff des Reichtums. Schon vor vielen Jahrhunderten kannten die Araber mannigfaltige Verfahren zur Gewinnung von Duftstoffen aus Pflanzenteilen und tierischen Absonderungen. In den Parfümerieläden der Basare wurden dem zahlungskräftigen Käufer erlesene Duftstoffe in reichhaltigster Auswahl angeboten. Es heißt sogar, daß die Händler jedem ihrer Stammkunden eine individuelle, zu ihm passende Parfümmischung bereiteten.

In Europa verbreitete sich die Anwendung des Parfüms erst in der Renaissance. Von den Hofdamen Ludwigs des XIV. wird berichtet, daß sie Parfüm im Übermaß gebrauchten, um den Körpergeruch zu überdecken. Waschen und Körperhygiene waren den Höflingen nämlich unbekannte Begriffe.

Auch wir erfreuen uns gern an Düften. Parfüme und Kosmetika sind begehrter denn je. Die Geschmacksrichtung aber hat sich gewandelt, die betäubenden Wohlgerüche des Orients, die aufdringlichen Parfüme der Renaissance sind zarten Phantasietönungen gewichen. Und noch etwas hat sich geändert.

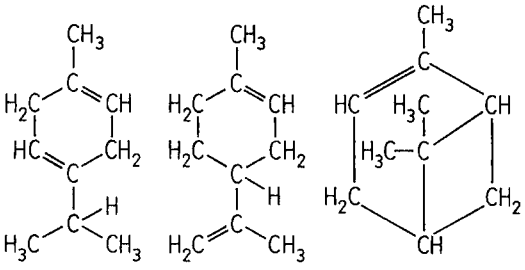
Die herrlichsten Duftkompositionen sind heute für alle unsere Frauen erschwinglich. Mußten früher riesige Felder mit Rosen bebaut, ihre Blüten gepflückt und verarbeitet werden, um nur einige Kilo Rosenöl zu erhalten, so liefern uns heute chemische Spezialbetriebe die herrlichsten Duftstoffe ungleich billiger, in viel größeren Mengen und teilweise mit ganz neuartigen Geruchsnoten.

Wie die Duftstoffe wurden auch Waschmittel erst dank der Chemie allen zugänglich. Noch im alten Rom galt verfaulter Urin als verbreitetstes Waschmittel. Jahrhundertelang war Toilettenseife ein Luxusartikel. Die meisten mußten sich mit der aus Fett von Tierkadavern und Hanföl gewonnenen grünen Schmierseife begnügen. Schnellwaschmittel, Kosmetikseifen, Fleckentferner und viele andere Dinge, die aus unserem Haushalt gar nicht mehr wegzudenken sind, wurden schließlich überhaupt erst in den Laboratorien des wissenschaftlich arbeitenden Chemikers entwickelt. Sie erleichtern die Hausarbeit in ungeahntem Maße.

### 8.3.1. Die duftende Retorte

In den vorhergegangenen Abschnitten mußten wir uns in experimenteller Hinsicht etwas beschränken. Viele der modernen Farbstoffe und Arzneimittel lassen sich mit unseren einfachen Hilfsmitteln nicht aufbauen. Auch mußten wir uns bei den Arzneimitteln mit harmlosen, ungefährlichen Hausmitteln begnügen. Dafür wollen wir nun alle unsere Hilfsmittel einsetzen und eine ganze Skala verschiedener Duftstoffe aus unseren Gläsern, Kolben und Retorten hervorzaubern. Beginnen wir zunächst mit natürlichen Duftstoffen, die wir aus Pflanzenteilen gewinnen.

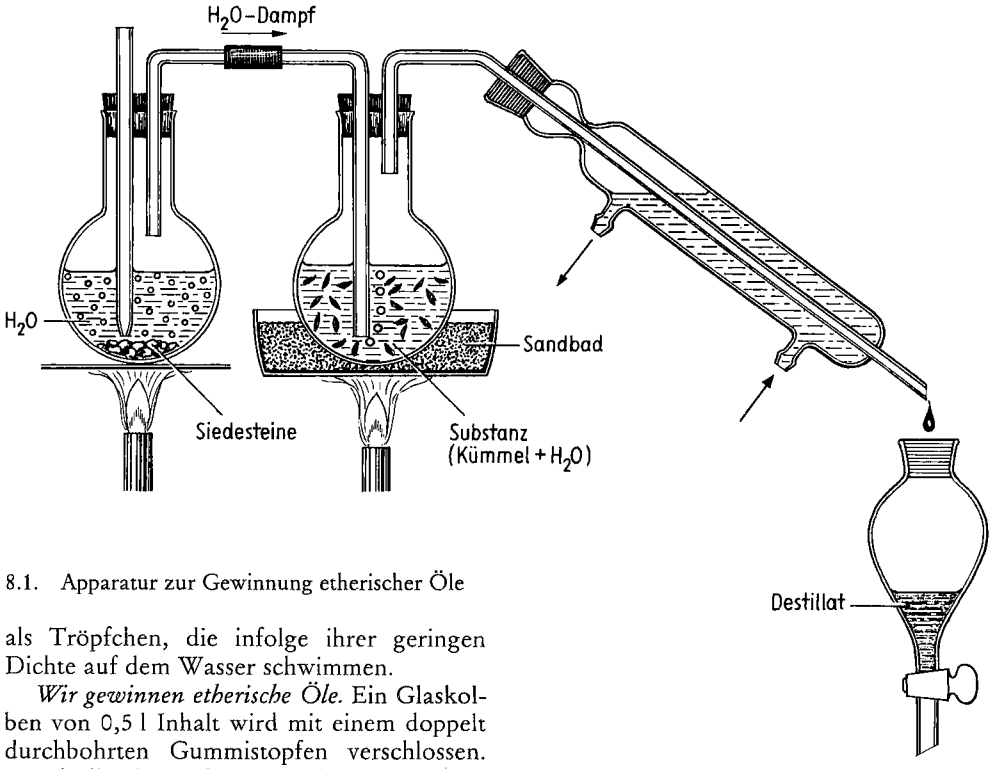
Die Duftstoffe der Pflanzen sind meist in Form kleiner Tröpfchen in besonderen Zellen eingelagert. Duftstoffe finden sich nicht nur in Blüten, sondern auch in Blättern, Fruchtschalen, ja sogar im Holz mancher Pflanzen. Der Gehalt an ätherischen Ölen liegt bei den Pflanzenteilen, die zu ihrer Gewinnung herangezogen werden, zwischen Bruchteilen eines Promille und 10%. Der Name Öl ist irreführend. Die ätherischen Öle haben mit den echten fetten Ölen nichts gemeinsam. Sie bestehen aus mehr oder weniger komplizierten Gemischen duftender organischer Verbindungen verschiedenster Typen. Besonders häufig sind Ester, Aldehyde und Alkohole der gesättigten und ungesättigten aliphatischen und aromatischen Reihen vertreten. Sehr wichtige Bestandteile sind schließlich die Terpene und ihre Abkömmlinge. Von einigen Vertretern dieser Klasse wollen wir die Formeln anführen.



γ-Terpen δ-Limonen α-Pinen

Terpen ist ein cyclischer Kohlenwasserstoff und kommt in geringen Mengen in vielen Ölen vor. Limonen ist der charakteristische Bestandteil des Citronenöls. Pinen ist Hauptbestandteil des Terpentinöls und bildet darüber hinaus das Ausgangsprodukt künstlicher Duftstoffe.

Die ätherischen Öle sind in Wasser meist nur sehr schwer löslich, dagegen leichter in hochprozentigem Alkohol, der deshalb in größtem Umfang als Lösungsmittel in der Parfümerieindustrie verwendet wird. Die Gewinnung ätherischer Öle kann z. B. durch Extraktion der Pflanzenteile mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln erfolgen. Besonders wertvolle Blütenduftstoffe erhält man, wenn in einer geschlossenen Kammer auf Drahtsieben abwechselnd Fettschichten und Blütenteile untergebracht werden. Die Öle lösen sich bei diesem als »Enfleurage« bezeichneten Verfahren in dem Fett, das dann als Duftstoffkonzentrat den Parfümfabriken geliefert wird. Wir wollen das dritte, besonders wichtige Gewinnungsverfahren, die Wasserdampfdestillation, anwenden. Die ätherischen Öle sind allein erst bei hohen Temperaturen häufig unter Zersetzung flüchtig. Leitet man durch das Pflanzengut dagegen einen Strom von Wasserdampf, so werden sie mitgerissen und sammeln sich dann im Destillat




8.1. Apparatur zur Gewinnung etherischer Öle

als Tröpfchen, die infolge ihrer geringen Dichte auf dem Wasser schwimmen.

*Wir gewinnen etherische Öle.* Ein Glaskolben von 0,5 l Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung stecken wir ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, das fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Durch die andere Bohrung führen wir den kurzen Schenkel eines U-förmigen Glasrohres von wenigstens 5 mm lichter Weite. Den längeren Schenkel führen wir durch eine Bohrung des Stopfens so in einen zweiten Kolben, daß er gleichfalls fast bis auf den Boden reicht. Durch die zweite Bohrung dieses Kolbens stecken wir ein Glasrohr, das mit einer Kühlvorrichtung (Liebigkühler oder Umwicklung mit Bleirohr) versehen ist. Als Vorlage zum Auffangen des Destillats verwenden wir am besten einen Scheide- oder Tropftrichter.

Wir wollen zunächst Kümmelöl herstellen. Dazu besorgen wir uns 20 g Gewürzkümmel, den wir im Mörser unter Zusatz von Sand oder mit einer alten Kaffeemühle zerkleinern. Wir geben den Kümmel in den zweiten Kolben und setzen wenig Wasser hinzu, so daß die Masse nicht ganz bedeckt ist. Den ersten Kolben dagegen füllen wir etwa zu einem Drittel seines Inhalts mit Wasser, dem wir zum gleichmäßigen Sieden einige Tonscherben zufügen. Nun erhitzen wir mit dem Bunsenbrenner zunächst Kolben 1 bis zum Beginn des Siedens, erwärmen Kolben 2, bis der Inhalt siedet, und setzen den Brenner dann wieder unter Kolben 1, wobei wir mit möglichst großer Flamme erhitzen, damit ein lebhafter Dampfstrom nach Kolben 2 und von dort durch den Kühler zur Vorlage geht. Wer zwei Brenner hat, kann auch Kolben 2 leicht erwärmen. Auf diese Weise wird vermieden, daß während des Versuches zuviel Wasser in diesem Kolben kondensiert wird. Gute Dienste leistet auch ein Sandbad, in das man den Kolben 2 hineinstellt. Es wird vor der eigentlichen Wasserdampfdestillation erhitzt und verhindert ein Auskühlen des Kolbens.

Wir destillieren wenigstens eine Stunde lang. Während dieser Zeit sammeln sich in der Vorlage etwa 100 ml Wasser, auf dem das Kümmelöl in farblosen Tropfen schwimmt. Wir lassen den größten Teil des Wassers aus dem Scheidetrichter ab und erhalten zuletzt das reine Kümmelöl auf dem restlichen Wasser. Die Ausbeute beträgt rund 10 Tropfen Kümmelöl, eine Menge, die zur Bereitung

mehrerer Flaschen Kümmellikör ausreicht! Seinen charakteristischen Geruch erhält das Kümmelöl durch das Karvon, das zu reichlich 50% darin enthalten ist. Daneben enthält Kümmelöl auch Limonen, den Riechstoff der Zitronen. Kümmelöl wird in erster Linie zur Parfümierung von Seifen und Mundpflegemitteln benutzt. Auch manchen Parfümen mit Phantasienoten wird es in kleiner Menge zugesetzt.

In völlig analoger Weise können wir mit dem gleichen Apparat ätherische Öle aus anderen Pflanzenteilen abtrennen. Wir zerkleinern dazu jeweils die Pflanzenteile und unterwerfen sie 1 bis 2 Stunden lang der Wasserdampfdestillation. Die Ausbeute wird freilich je nach dem Gehalt an ätherischem Öl unterschiedlich sein. Besonders empfehlen wir die Herstellung folgender ätherischer Öle:

*Pfefferminzöl* — Aus 50 g getrockneter Pfefferminze erhalten wir 5 bis 10 Tropfen Pfefferminzöl. Es enthält unter anderem Menthol, das ihm den charakteristischen Geruch verleiht. Pfefferminzöl wird in großem Umfang zur Bereitung von Kölnischwasser, Haarwässern und Mundpflegemitteln benutzt. Heute wird Menthol meist künstlich hergestellt.

*Anisöl* gewinnen wir aus zerkleinertem Anis. Es dient im Gemisch mit Pfefferminz- und Eukalyptusöl zur Bereitung von Mundwässern, Zahnpasten und gelegentlich auch Seifen.

*Nelkenöl* erhalten wir durch Wasserdampfdestillation von zerkleinerten Gewürznelken. Sein charakteristischer Bestandteil ist Eugenol, aus dem künstliches Vanillin hergestellt wird. Nelkenöl ist ein Zusatz vieler Parfüme und wird außerdem für Mundwässer und Seifen verwendet.

*Lavendelöl* — Zu seiner Bereitung zerkleinern wir 50 g getrocknete Lavendelblüten. Lavendelöl ist einer der wichtigsten Riechstoffe und wird außer für Lavendel- und Kölnischwasser bei der Bereitung von Parfümen, Seifen, Haarwässern, Puder, Cremes usw. benutzt.

*Fichtennadelöl* — Wir sammeln mindestens 100 bis 200 g Fichtennadeln sowie junge Zweigspitzen. Diese Bestandteile werden zerkleinert und, da sie noch feucht sind, ohne vorherigen Wasserzusatz mit Wasserdampf destilliert. Das ätherische Öl kommt gewöhnlich nur in Mengen von einigen Promille in den Nadeln vor. Außer für Zimmerparfüme erfreut es sich großer Beliebtheit als Geruchsträger für Badesalze.

Wir wollen es dem Leser überlassen, noch weitere Pflanzendüfte zu gewinnen. Wir können dazu beispielsweise Fenchel, Zimtrinde, Kamillenblüten, aber auch duftende Blütenteile unserer Gartenblumen mit Wasserdampf destillieren. Die gewonnenen Produkte heben wir in verschlossenen Reagenzgläsern auf, da wir sie später als Geruchsträger für Kosmetika benötigen. Leider müssen wir auf die Herstellung der in feinen Parfümen enthaltenen Duftstoffe, wie Bergamotteöl, Jasminblütenöl und Neroliöl, verzichten, da uns die erforderlichen Ausgangsstoffe nicht zur Verfügung stehen. Ein sehr feines Blütenöl liefern aber auch Maiglöckchen. Wer also eine größere Menge von Maiglöckchenblüten beschaffen kann, sollte dieses ätherische Öl abtrennen.

### 8.3.2. Allerlei duftende Ester

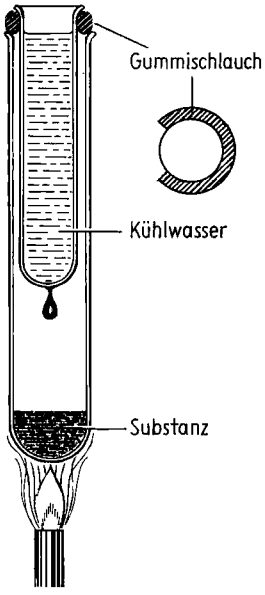
Viele bekannte Duftstoffe gehören zu den Estern. Sie sind in der Natur weit verbreitet und entwickeln die verschiedensten Geruchsnoten, angefangen vom Duft tropischer Orchideen bis zum charakteristischen Aroma unserer heimischen Früchte. Beginnen wir gleich damit, eine Anzahl solcher duftender Ester künstlich herzustellen.

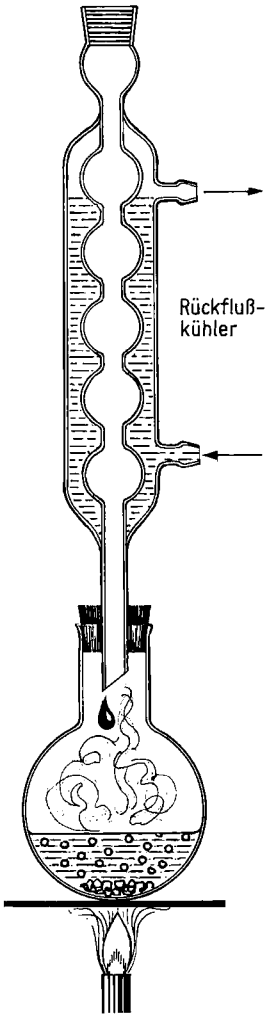
Ester entstehen durch Vereinigung eines Alkohols mit einer Carbonsäure. Dabei wird Wasser abgespalten.

$$R - OH + HOOC - R' \rightleftarrows R - OOC - R' + H_2O$$

Alkohol + Säure $\rightleftarrows$ Ester + Wasser

Die Reaktion verläuft nur in Gegenwart wasserentziehender Mittel und geeigneter Katalysatoren genügend rasch. Man kocht daher ein Gemisch des Alkohols und der Carbonsäure längere Zeit unter Zusatz von Schwefelsäure, die sowohl wasserentziehend wirkt als auch die Reaktion katalytisch beschleunigt. Häufig sättigt man das Gemisch außerdem mit Chlorwasserstoff. Wir können das einfacher erreichen, indem wir etwas Kochsalz hinzusetzen. Die Schwefelsäure befreit ja




8.2. Gewinnung eines Esters

daraus Chlorwasserstoff. Auch mit konzentrierter Salzsäure sowie mit wasserfreiem Zinkchlorid bilden sich Ester, allerdings in weniger guter Ausbeute. Wir verwenden diese Mittel dann, wenn die organischen Ausgangsstoffe durch die konzentrierte Schwefelsäure zersetzt werden, was sich durch Dunkelfärbung des Gemisches und unangenehm beißende Gerüche verrät.

*Wir stellen Ester her.* Um Ester in kleinen Mengen herzustellen, benutzen wir die in Abb. 8.2 dargestellte einfache Anordnung. In ein weites Reagenzglas wird ein engeres Reagenzgläschen so weit hineingesteckt, daß vom weiteren Reagenzglas nur das untere Drittel frei ist. Wir befestigen das engere Röhrchen dazu am einfachsten, indem wir es mit einigen Gummistückchen (aus Gummischlauch oder Stopfen herausgeschnitten) am weiteren Rohr festklemmen. Es ist unbedingt zu beachten, daß rings um das enge Rohr herum wenigstens 1,5 bis 2 mm freier Raum bleiben, damit beim Erhitzen kein Überdruck entsteht. Wir geben nun in das weite Reagenzglas etwa 2 ml Alkohol und etwa 1/2 ml Carbonsäure.

(Bei dem Verhältnis Alkohol : Carbonsäure von 4 : 1 beträgt die theoretische Ausbeute 93%, während sie bei einem Molzahlverhältnis von 1 : 1 nur rund 67% beträgt. Die

Lage des Estergleichgewichtes wird bekanntlich nach dem Prinzip von Le Chatelier durch die Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben.)

Wir tauchen das Reagenzglas danach in kaltes Wasser und fügen zu dem Gemisch etwa 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und eventuell einige Körnchen Kochsalz hinzu. Dann füllen wir das enge Reagenzglas bis 0,5 cm unter den Rand mit kaltem Wasser und setzen es in das weite Reagenzglas ein. Diese einfache Vorrichtung befestigen wir senkrecht in einem Stativ und erwärmen mit der kleinsten Brennerflamme 5 bis 10 Minuten lang zum Sieden. Mit der Dauer des Siedens steigt die Ausbeute bis zu dem angegebenen Prozentwert. Das wassergefüllte Reagenzglas wirkt als Rückflußkühler. An seinem Boden sehen wir ständig einen Teil des Reaktionsgemisches zurücktropfen. Bei längerem Sieden erneuern wir das Kühlwasser von Zeit zu Zeit. Wenn wir zwei solcher Gläschen als Rückflußkühler bereithalten, läßt sich der Kühlwasserwechsel sehr schnell vornehmen, und wir brauchen das Sieden kaum zu unterbrechen.

Schon während des Versuches verspüren wir häufig den angenehmen Duft der gebildeten Ester, der allerdings vom beißenden Geruch der Salzsäure überlagert ist (daher nie direkt an der Öffnung riechen!). Nach Abkühlen neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung. Wir können nun den Duft der reinen Ester bemerken und beobachten auch vielfach die kleinen, öligen Estertröpfchen, die auf der wäßrigen Lösung schwimmen, während die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte meist gelöst sind oder einen festen Bodensatz bilden. Auf diese Weise stellen wir uns folgende Ester her:

*Methansäureethylester aus Methansäure und Ethanol.* Der Ester riecht rumartig und wird für künstliche Rumaromen verwendet.

*Ethansäurebutylester und Ethansäureisobutylester* entsteht aus Ethansäure und Butanol bzw. Isobutanol. Sie riechen stark fruchtig und sind Bestandteil von Lavendel-, Hyazinthen- und Rosenduftkompositionen.

GIFT

*Ethansäurepentyl- bzw. -isopentylester* bilden sich aus Ethansäure und Pentanol (Amylalkohol) oder Isopentanol (Isoamylalkohol). Verdünnt duften sie nach Birnen und anderem Obst. Sie dienen als Zusätze in Phantasieparfümen sowie als Lösungsmittel für Nagellacke.

*Butansäuremethylester,* der sich aus Butansäure und Methanol bildet, erinnert im Geruch an Reinetten.

*Butansäureethylester* erhalten wir aus Butansäure und Ethanol. Er riecht charakteristisch nach Ananas (Ananasaroma).

*Butansäurepentyl- bzw. -isopentylester* bilden sich aus Butansäure und Pentanol oder Isopentanol. Sie riechen nach Birnen.

GIFT

Auch unter den Estern aromatischer Säuren finden sich schöne Duftstoffe. Im Gegensatz zum Fruchtaroma der aliphatischen Ester überwiegen bei ihnen balsamisch-animalische oder exotische Blütenduftnoten. Einige dieser wichtigen Riechstoffe wollen wir herstellen.

*Benzoesäuremethylester und Benzoesäureethylester* erhalten wir aus Benzoesäure (Benzencarbonsäure) und Methanol bzw. Ethanol. Wir verfahren nach der gleichen Vorschrift wie oben und verwenden Alkohol und etwa 1 g der festen Benzoesäure. Die Ester riechen balsamisch und sind Bestandteile von Kompositionen der Duftrichtungen Heu, Juchten, Nelke, Ylang und Tuberose.

*Benzoesäurepentylester und Benzoesäureisopentylester* duften nach Klee und Ambra, jener eigenartigen Darmausscheidung der Wale. Dementsprechend sind sie vor allem in Parfümen mit orientalischer Note enthalten. Zu ihrer Herstellung verestern wir Benzoesäure mit Pentanol oder Isopentanol unter Zusatz konzentrierter Salzsäure, da Schwefelsäure leicht zur Zersetzung führt.

*Salicylsäureethylester* erinnert im Geruch an das Wintergrünöl, das wir schon früher kennengelernt haben. Er duftet jedoch weniger aufdringlich und wird für Cassie- und Chypre-Parfüme verwendet. Wir gewinnen ihn aus Salicylsäure und Ethanol, die wir zusammen mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzen.

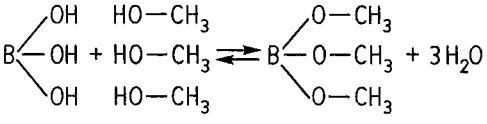
*Salicylsäurepentylester und -isopentylester* riechen stark und anhaftend nach Orchideen und werden vielseitig für die Duftnoten Klee, Orchidee, Chypre, Kamelie, Nelke und Phantasierichtungen, besonders für Seifen, herangezogen. Wir verestern wiederum mit Salzsäure.

*Methansäurebenzylester, Ethansäurebenzylester und Butansäurebenzylester* sind Ester der Methan-, Ethan- bzw. Butansäure mit dem aromatischen Benzylalkohol. Da Benzylalkohol käuflich schwer zu erhalten ist, stellen wir ihn selbst aus Benzaldehyd(käufliches Bittermandelaroma) her. Wir erwärmen dazu 10 g Benzaldehyd mit konzentrierter Kalilauge (Vorsicht, stark ätzend!) eine halbe Stunde lang unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad. Dabei bilden sich Benzylalkohol und das Kaliumsalz der Benzoesäure.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2\,C_6H_5-CHO} \xrightarrow{KOH} \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5-COOK} + \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5-CH_2-OH}$$

Nach dem Abkühlen verdünnen wir mit 30 ml Wasser. Das Kaliumbenzoat löst sich auf, während der Benzylalkohol als ölige Flüssigkeit auf der Lösung schwimmt. Wir trennen ihn mit dem Scheidetrichter ab und erhitzen ihn in unserem kleinen Apparat zusammen mit einer der angeführten Säuren unter Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz. Die Ester riechen durchdringend fruchtig-süß nach Jasmin und werden für viele Parfüme verwendet.

*Borsäuretrimethylester* duftet zwar nicht, er hat aber eine große Bedeutung in der chemischen Analytik. Er entsteht aus Borsäure und Methanol nach folgender Gleichung:



Borsäure Methanol Borsäuretrimethylester

Zu seiner Darstellung geben wir in einen Porzellantiegel 1 bis 2 ml Methanol und fügen eine Spatelspitze Borsäurekristalle sowie 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Danach setzen wir den Deckel auf oder decken mit einer Uhrglasschale ab. Nach 2 bis 3 Minuten zünden wir die Mischung im Tiegel an. Der überschüssige Alkohol verbrennt und verdampft teilweise und reißt den Borsäuretrimethylester mit, weil dieser bereits bei 68,75 °C siedet. Die Methanolflamme, die aus dem Tiegel brennt, färbt sich dabei intensiv grün. Sie ist durchgehend grün gefärbt. (Bei den Estern des Ethanols bis Dekanols beobachten wir lediglich einen grünen Flammensaum.)

Über den Borsäuretrimethylester können wir demzufolge entweder Borsäure und schwefelsäurelösliche Borate nachweisen oder Methanol und die folgenden Alkanole dieser homologen Reihe. Außerdem läßt sich mittels des Esters Borsäure quantitativ bestimmen, indem man den Ester in Kalkmilch hydrolysiert und das ausfallende Calciummetaborat gravimetrisch weiter untersucht. Schließlich wird bei chemischen Analysen über diesen Ester auch Borsäure von Kieselsäure und anderen Verbindungen getrennt.

*Präparative Gewinnung eines Esters.* Wir wollen nun einen Ester einigermaßen rein in etwas größerer Menge herstellen und wählen dazu den Salicylsäuremethylester, den Geruchsstoff des Wintergrünöls, das uns ja schon bekannt ist. Wir brauchen dazu einen kleinen Rundkolben (50 bis 100 ml Inhalt), einen Kühler oder eine selbstgebastelte Kühlvorrichtung, einen Scheidetrichter als Vorlage, ein Stück gebogenes Glasrohr, Brenner und Stativ mit Zubehör sowie ein Wasserbad. Diese Anordnung wird in der Abbildung auf Seite 235 dargestellt.

In den Rundkolben füllen wir 10 g Salicylsäure und 15 ml Methanol (Vorsicht! Gift!). Wir kühlen mit kaltem Wasser und fügen vorsichtig in kleinen Portionen 5 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Wir verschließen den Kolben mit einem Gummistopfen, in den wir vorher das Ende des Kühlers gesteckt haben. Nun wird der Kolbeninhalt unter Rückflußkühlung 2 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Danach lassen wir abkühlen und schütten das Reaktionsgemisch in eine Schale, die etwa 100 ml kaltes, am besten mit Eisstückchen vermischtes Wasser enthält. Wir rühren um, gießen das Gemisch in den Scheidetrichter und schütteln einige Male kräftig durch. Der Salicylsäuremethylester setzt sich ab und kann abgetrennt werden. Der so gewonnene Ester, etwa 5 bis 10 g, ist allerdings noch ziemlich unrein. Man kann ihn durch fraktionierte Destillation reinigen.

In der hier beschriebenen Weise lassen sich selbstverständlich auch andere Ester in etwas

größerer Menge herstellen. Das ist jedoch für uns unnötig, denn der Geruch ist besonders angenehm, wenn die Riechstoffe stark verdünnt sind. In konzentrierter Form dagegen riechen sie häufig unangenehm beißend oder besitzen einen regelrecht widerlichen, abstoßenden Geruch.

Wir können das feststellen, indem wir die Reagenzgläser, in denen wir die Ester hergestellt haben, mehrere Male mit Wasser ausspülen. Sie duften dann immer noch und sogar besonders angenehm. Im übrigen warnen wir ausdrücklich davor, die selbst hergestellten Riechstoffe für Parfüme oder sogar als Fruchtessenzen zu verwenden! Einmal erreichen sie bei weitem nicht die Qualität der käuflichen Produkte, die meist komplizierte Mischungen darstellen, und zum anderen sind unsere Erzeugnisse meist stark verunreinigt.

*Duftende Alkanale — aus Seife.* Unter den modernen synthetischen Riechstoffen nehmen die höheren Alkanale und Alkanole mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen eine hervorragende Stellung ein. Ihre eigenartig frischen, häufig etwas wachsartigen Gerüche ermöglichten die Entwicklung zahlreicher neuer Phantasienoten mit sehr interessanten Effekten. Weltmarken wie die in Frankreich hergestellten Parfüme »Soir de Paris« oder »Chanel Nr. 5« verdanken ihr Aroma diesen Stoffen. Auch in der DDR werden ähnliche Erzeugnisse produziert.

Die höheren Alkanale und Alkanole — als wichtige Zwischenstufen — werden aus Fettsäuren synthetisch durch Einwirkung von Wasserstoff bei hohem Druck gewonnen. Alkanale entstehen aber auch in unreiner Form, wenn fettsaure Salze zusammen mit einem Salz der Methansäure trocken destilliert werden. Wir haben nach einem analog durchgeführten Verfahren Aceton aus Graukalk gewonnen.

Wir erhitzen einige Gramm feingeschnittene Kernseife, am besten Seifenflocken, zusammen mit etwa der gleichen Menge Natriummethanat in einem großen Reagenzglas oder einem Kölbchen. Die entweichenden Dämpfe leiten wir durch eine Kühlvorrichtung und fangen sie in einer Vorlage auf. Wenn wir vorsichtig erhitzen, erhalten wir ein helles, trübes Destillat, das angenehm frisch und etwas nach Wachs duftet. Darin sind neben Wasser unter anderem einige höhere Alkanale enthalten. Bei zu starkem Erhitzen bilden sich dagegen mannigfache und außerdem unangenehm riechende Zersetzungsprodukte.

*Fruchtessenz und Baldriansäure aus Isopentanol.* Wir kühlen ein Reagenzglas, in das wir 3 ml Isopentanol (Vorsicht! Gift!) geben, sorgfältig mit Eiswasser oder wenigstens sehr kaltem Wasser. Wir stellen es dazu in ein nicht zu kleines Becherglas mit der Kühlflüssigkeit. Nun fügen wir vorsichtig in kleinen Portionen 5 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Das Gemisch färbt sich dabei rötlich. Sollte es schwarz werden, ist die Mischung ungeeignet.

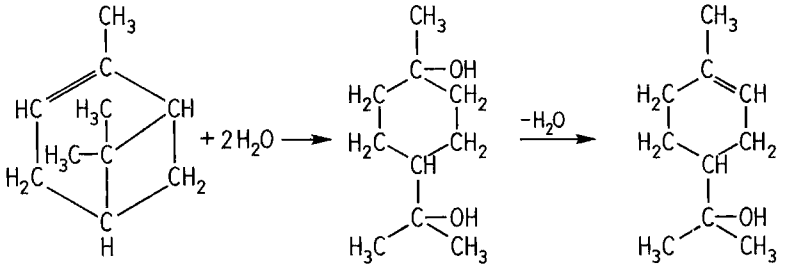
Inzwischen haben wir die bei der Herstellung des Salicylsäuremethylesters benutzte Anordnung wieder aufgebaut. In den Kolben geben wir eine Lösung von 10 bis 12 g Kaliumpyrochromat in 15 ml Wasser. Wir lassen nun vorsichtig und in kleinen Portionen (Abstand halten!) das Gemisch aus dem Reagenzglas hinzufließen und beobachten dabei eine heftige Reaktion. Zugleich bemerken wir zuerst fruchtig-bananenartige und später intensiv fruchtige Gerüche. Nun erhitzen wir den Kolben auf dem siedenden Wasserbad etwa eine Stunde lang. Die Flüssigkeit hat sich danach dunkelgrün gefärbt, und nach dem Abkühlen und Öffnen nehmen wir einen tranigen Baldriangeruch wahr. Wenn wir etwa 25 ml Wasser hinzufügen und am absteigenden Kühler destillieren, erhalten wir ein Destillat, das aus mehreren Schichten besteht. Im Wasser gelöst, ist darin Isopentansäure oder Baldriansäure enthalten (saure Reaktion prüfen!). Darüber befindet sich häufig noch eine leichtere, ölige Schicht von Isopentansäureisopentylester, dem Isoamylester der Baldriansäure.

Die Mischung von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure wirkt stark oxydierend. Dabei entstehen aus dem Alkohol zunächst der Aldehyd Isopentanal und später die Isopentansäure. Der Ester bildet sich durch eine sekundäre Reaktion der Säure mit dem noch nicht umgewandelten Isopentanol. Isopentansäure ist ein Hauptbestandteil des Baldrianöls, daher der Name Baldriansäure. Der Aldehyd und der Ester finden in der Parfüme-

rie sowie für Fruchtessenzen Verwendung.

*Fliederduft aus Terpentinöl.* Wenn wir durch die Wälder wandern, so beobachten wir häufig an den Kiefernstämmen fischgrätenartige Einschnitte in die Rinde. Wir wissen, hier wird Harz gewonnen. Es fließt aus den Wunden und sammelt sich in kleinen am Stamm befestigten Blumentöpfen. Das Harz ist ein wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie. Durch Wasserdampfdestillation trennt man es in Terpentinöl und das zurückbleibende Kolophonium, das unter anderem zum Löten, als Zusatz bei der Papierfabrikation, für Schuhcreme, Dichtungsmittel und viele andere Zwecke benötigt wird. Terpentinöl hingegen ist ein sehr begehrtes Verdünnungsmittel für Firnis. Sein Hauptbestandteil ist das Pinen, das sich auch in vielen anderen ätherischen Ölen findet. Pinen ist gewiß kein besonders angenehm duftender Vertreter aus der Terpenfamilie. Den Künsten der Chemiker ist es jedoch gelungen, Pinen in herrliche Blütenduftstoffe umzuwandeln, die man sonst nur in kleiner Menge in den teuren Ölen seltener Blüten findet. Außerdem wird aus Pinen in großem Umfang Kampfer hergestellt, der als Einreibemittel benutzt wird und – wie wir sahen – zur Herstellung von Celluloid dient. Wir wollen einen der wichtigsten Duftstoffe, den nach Flieder riechenden Alkohol Terpineol, gewinnen.

In ein Erlenmeyerkölbchen von 100 ml Inhalt geben wir 15 ml reines, echtes Terpentinöl und 30 ml auf die Hälfte mit Wasser verdünnte Salpetersäure. Wir verschließen den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, in den wir ein etwa 20 cm langes, offenes Glasrohr stecken. Außerdem setzen wir das Kölbchen in eine Schale mit kaltem Wasser und bauen die ganze Anordnung unter dem Abzug oder im Freien auf, da nitrose Gase entstehen können. Deshalb haben wir auch dafür gesorgt, daß der Kolben offenbleibt! Nun lassen wir die Mischung 1 bis 2 Tage stehen, wobei wir so oft wie nur möglich kräftig umschütteln. Sobald bräunliche Gase auftreten und der Kolbeninhalt warm wird, ist das Schütteln zu unterbrechen und der Kolben durch Eintauchen in die Wasserschüssel zu kühlen. Der Kolbeninhalt besteht auch nach der Reaktion aus zwei Schichten, die jedoch beide eine rötlich-braune Farbe angenommen haben. Oben schwimmen als zähflüssige, schaumige Masse das Terpentinöl und das daraus unter Aufnahme von 2 Wassermolekülen entstandene »Terpinhydrat«. Die darunter befindliche Salpetersäure hat nur einen geringen Prozentsatz löslicher Umwandlungsprodukte aufgenommen. Wir neutralisieren die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung (Vorsicht, schäumt!) und trennen den öligen Anteil ab, indem wir den Kolbeninhalt in eine Schale gießen und die obere Schicht mit einem Löffel vorsichtig abheben. (Statt dessen können wir auch die untere Schicht mit einer Pipette absaugen. Anwendung eines Scheidetrichters ist wegen der zähen Beschaffenheit nicht zu empfehlen.) Nun erhitzen wir die zähflüssige Masse mit einem Überschuß an verdünnter, etwa 10%iger Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler. Wir benutzen die gleiche Anordnung wie bei der Herstellung des Salicylsäuremethylesters. Nach dem Abkühlen wird wiederum mit Sodalösung neutralisiert. Wir bemerken einen aufdringlichen Fliedergeruch, der allerdings vom Duft des nicht umgewandelten Terpentinöls sowie mannigfacher Verunreinigungen überlagert ist. Die gesamte Reaktion wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:




Pinen Terpinhydrat Terpineol

Terpineol wird in der rohen technischen Form zur Parfümierung von Seifen verwendet, sorgfältig gereinigte Präparate sind unentbehrliche Bestandteile vieler Duftkompositionen.

### 8.3.3. Die Parfüme

Wir haben nun eine Anzahl recht verschiedenartiger Duftstoffe hergestellt und studiert. Trotzdem werden wir von unseren Erzeugnissen sicher enttäuscht sein, wenn wir zum Vergleich den Duft eines hochwertigen käuflichen Parfüms genießen. Es ist nämlich nicht eine Verbindung allein, die den wertvollen Erzeugnissen ihren Duft verleiht. Ein modernes Parfüm entsteht vielmehr durch Mischen verschiedener, teils natürlicher, teils künstlicher Duftkompositionen, von denen wiederum jede eine ganze Anzahl verschiedener Bestandteile enthält.

So ist beispielsweise eine neuere Fliederduftkomposition folgendermaßen zusammengesetzt:

11,0% Terpineol
11,0% Phenylethylalkohol
11,5% Lilas 1094
6,5% Heliotropin
6,5% Hydroxycitronellal
4,5% Zimtalkohol
0,8% Cibet-Tinktur
1,0% Yland absolut
1,0% Bouvardia
1,0% Ethansäurebenzylester
1,0% Amylzimtaldehyd
0,3% Anisaldehyd
0,2% Methylanthranilat

Mehrere solche Kompositionen vereint, ergeben aber erst das gesamte Parfüm. Lange Erfahrung und beinahe künstlerische Fähigkeiten sind nötig, um ein solches Duftgebilde zu entwickeln. Noch immer ist die französische Stadt Suresnes der anerkannte internationale Mittelpunkt, von dem die neuen Moderichtungen ihren Ausgang nehmen. In ständig zunehmendem Maße werden hochwertigste synthetische Riechstoffe aus der DDR sogar in dieses Zentrum der Parfümindustrie geliefert. Auch die in der UdSSR sowie bei uns entwickelten Fertigfabrikate stehen den französischen Weltmarken nicht nach und sind im In- und Ausland beliebt.

Zur Zeit unserer Großmütter waren reine oder gemischte Blumennoten, wie z. B. Flieder, Rose, Narzisse, sehr begehrt. Später bevorzugte man Orchideendüfte, und heute werden frischblumige Phantasieprodukte mit einem kleinen animalischen Unterton verlangt. Daneben treffen wir im Handel auch schon wieder die reinen Blumennoten. Zur Herstellung eines Parfüms mit Phantasienote legt man zuerst den sogenannten »Kopfgeruch« fest, meist natürliche oder synthetische Citrus- oder Bergamotteöle. Nun verleiht man durch Zusatz höherer Aldehyde eine spritzige Note, ferner darf ein frischgrüner Geruch sowie als Übergang ein Blumenduft nicht fehlen. Die animalische Note wird von künstlichen ambra- oder moschusartigen Produkten hergestellt. Sie dienen zugleich als »Fixateure«, die dafür sorgen, daß sich die leicht flüchtigen Essenzen nicht zu rasch verziehen, sondern länger auf der Haut oder auf dem Tanzkleid haftenbleiben.

Zum Schluß wollen wir uns nun noch ein »Modeparfüm« selbst herstellen.

*Wir mischen Parfüm.* Für den Kopfgeruch benötigen wir zunächst Citrusöl, das wir uns aus Zitronen- oder Apfelsinenschalen herstellen. Diese Schalen sind reich an ätherischen Ölen, so daß die Abtrennung bereits durch mechanisches Aufreißen der Ölzellen und Auffangen der freien Öltröpfchen gelingt. Wir zerreiben dazu die Oberfläche der Schalen auf einem Reibeisen und pressen die zerriebenen Teilchen in einem festen, zusammengedrehten Leinentuch intensiv aus. Durch das Tuch tritt eine trübe Flüssigkeit hindurch, die aus Wasser und Öltröpfchen besteht. Wir vermengen ungefähr 2 ml dieser Flüssigkeit mit 1 ml unseres »Seifendestillats«, das ja höhere Fettaldehyde enthält und spritzig-wachsartig duftet. Nun benötigen wir noch die Blumennote, die wir durch Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Maiglöckchenöl oder der gleichen Menge von künstlich hergestelltem Salicylsäuremethylester bzw. Terpineol erzielen. Ganz wenig (1 Tropfen) Salicylsäuremethylester, Kümmelöl sowie etwas Vanillezucker verbessern den Duft. Wir nehmen diese Mischung schließlich in 20 ml Ethanol (unvergällt) oder notfalls in der glei-

chen Menge Kornschnaps auf, und unser Parfüm ist fertig. Von einer praktischen Verwendung der Mischung, die ja ohnehin nicht mit den käuflichen Marken konkurrieren kann, sei allerdings abgeraten. Wir überlassen es dem Leser, weitere Duftnoten aus den oben hergestellten Riechstoffen zusammenzustellen.

### 8.3.4. Schönheit – mit Nachhilfe

In den Schaufenstern der Drogerien, der Friseursalons und erst recht der Kosmetiksalons liegen, geschmackvoll angeordnet, zahlreiche Fläschchen, Packungen, Tuben und Dosen aus. Phantasievoll sind die Namen dieser Präparate. Ihr Anblick läßt das Herz vieler Frauen höher schlagen. Kosmetische Präparate verschiedenster Art sind heute jeder Frau – aber auch dem Mann, selbst wenn er es nicht wahrhaben will – unentbehrliche Hilfsmittel bei der Pflege und der Erhaltung der Körperschönheit. Viele Kosmetika leisten aber noch mehr. Sie wirken vorbeugend gegen Erkrankungen der Zähne und der Haut.

Wir alle verwenden Zahnpasta – und doch war ihr Gebrauch noch im vorigen Jahrhundert unbekannt. Mundwässer und Rasierwässer desinfizieren und erfrischen, Sonnenöle und Lichtschutzcremes gestatten uns ausgedehnte Sonnenbäder zur Bräunung unserer Haut, ohne daß wir Schüttelfrost und Schmerzen eines Sonnenbrandes fürchten müssen. Den verschiedensten Hautcremes und -gelees ist es zu verdanken, daß sich unsere werktätigen Frauen trotz schwerer Arbeit in der Industrie oder in der Landwirtschaft eine gepflegte Haut bewahren. Abends im Theater oder beim Tanz verwenden sie zarte Parfüme. Wer zur Schweißbildung neigt, braucht sich nicht mehr zu scheuen; die Chemie hat Präparate entwickelt, die die Schweißabsonderung hemmen und unangenehme Gerüche beseitigen.

Außer diesen allgemein geschätzten Präparaten werden noch viele andere Mittel angeboten, deren Anwendung Geschmackssache ist und die zu einer etwas »synthetischen Schönheit« verhelfen. Ihre Skala erstreckt sich vom althergebrachten Lippen- und Augenbrauenstift über die Haarfärbemittel bis zu den verschiedensten Gesichtspackungen, Hautemulsionen usw. Gerade bei letzteren Artikeln scheint es uns häufig, als hätten die Alchimisten des Mittelalters in den Kosmetikalaboratorien eine ungeahnte Auferstehung gefeiert; denn viele Verschönerungsmittel sind rein aus der Erfahrung gewonnene Produkte, ihre Wirkung kann häufig nicht erklärt werden oder ist überhaupt umstritten. Und doch können wir nicht leugnen, daß die Gesamtheit der kosmetischen Präparate einen außerordentlichen Fortschritt gebracht hat, und wir dürfen sicher sein, daß die Zukunft noch manche Überraschungen auf dem Gebiet der Kosmetik bieten wird. Grundstock der modernen Kosmetik aber ist die chemische Industrie, die uns die vielen Ausgangsstoffe für Kosmetika liefert.

So trägt die Chemie nicht nur dazu bei, daß wir länger leben, indem sie Arzneimittel schafft, sondern sie gibt uns auch die Möglichkeit, die Schönheit unseres Körpers hervorzuheben und bis ins Alter zu erhalten.

*Wir erzeugen kosmetische Präparate.* Selbstverständlich können wir hier keinen auch nur annähernd vollständigen Überblick über die Zusammensetzung und Herstellung kosmetischer Präparate geben. Wir wollen uns vielmehr auf ganz wenige Beispiele beschränken.

*Rasierwasser* – Wir lösen 0,1 Teile Pfefferminzöl oder 0,05 Teile käufliches Menthol, 0,06 Teile Vanillin oder eine etwas größere Menge Vanillezucker, 0,2 Teile Neroli-, Bergamotte- oder Citrusöl in 19,0 Teilen 96%igem unvergälltem Alkohol (Primasprit) oder in der gleichen Menge Isopropanol. Wir können statt dessen auch 55 Teile 40%igen klaren Kornschnaps verwenden. Auf keinen Fall darf vergällter Alkohol oder gar Methanol benutzt werden!

Nun lösen wir noch 5 Teile Eisessig oder 15 Teile Essigessenz in 75 Teilen destilliertem Wasser (wenn wir Kornschnaps nehmen, nur 40 Teile destilliertes Wasser).

Zum Schluß vermischen wir beide Lösungen miteinander, indem wir gut durchschütteln, und das Rasierwasser ist fertig.

*Gurken-Gesichtswasser* – Wir zerreiben eine Gurke, pressen den Saft aus und versetzen 25 Teile mit 5 Teilen unvergälltem Alkohol. In dieser Flüssigkeit werden 2 g Citronen-, Wein- oder Adipinsäure sowie 0,3 g fe-

ste essigsaure Tonerde aufgelöst. Eine zweite Lösung mischen wir aus 7,5 Teilen Alkohol, 7,5 Teilen destilliertem Wasser und einem Teil eines guten käuflichen Parfüms. Durch Vermengen beider Flüssigkeiten erhalten wir das Gesichtswasser.

Aluminiumsalze wie die essigsaure Tonerde wirken desinfizierend und adstringierend, d. h., sie verengen die Hautporen und glätten dadurch unsere Haut. Gurkensaft soll gleichfalls eine reine Haut erzeugen. Viele Gesichtskosmetika werden in Form von »Emulsionen«, fein verteilten Mischungen von Ölen bzw. Fetten mit wäßrigen Lösungen, in den Handel gebracht. Auch die Grundlagen der Hautcremes sind Emulsionen, die durch innige Vermengung von Fetten, z. B. dem Wollfett Lanolin, Vaseline oder Wachsen, mit Wasser erzeugt werden.

*Honiggelee* – Es dient zur Handpflege, und wir gewinnen es durch Erwärmen von 3,5 g gepulverter Gelatine mit 65 Teilen Rosenwasser (Rosenblüten mit Wasser einige Tage stehenlassen) und 10 Teilen Bienenhonig. In die warme Mischung gießen wir unter Rühren eine zweite Mischung von 1 Teil Parfüm, 1,5 Teilen Alkohol und 19 Teilen Glycerol. An einem kalten Ort erstarrt die Masse zu dem fertigen Gelee.

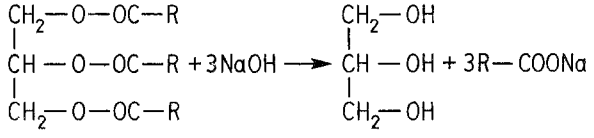
*Sprudelndes Badesalz* – Wir lösen den früher hergestellten Farbstoff Fluoreszein in 5 ml 10%iger Sodalösung. Im Mörser werden 50 g Natriumhydrogencarbonat (vorher gut trocknen!), 5 g Fewa, Spee synth. oder ein anderes Feinwaschmittel und 15 g Stärke zerkleinert und vermengt.

Nun lassen wir die Farbstofflösung aufsaugen und fügen schließlich das aus Fichten- oder Kiefernnadeln durch Wasserdampfdestillation gewonnene ätherische Öl hinzu. An einem mäßig warmen Ort trocknen wir die Mischung und verrühren schließlich mit 40 g gepulverter Adipinsäure. Wenn wir das Salz in das Badewasser schütten, so setzt die Adipinsäure aus dem Hydrogencarbonat die Kohlensäure frei. Das Waschmittel sorgt für eine feine Verteilung der Gasbläschen, während Fluoreszein und Fichtennadelöl dem Bad Farbe und Duft verleihen.

### 8.3.5. Nützliche Schaumschlägerei

Es ist nicht schwer zu erraten, daß sich hinter dieser Überschrift die Chemie der Waschmittel verbirgt. Unter allen Erzeugnissen der chemischen Industrie, die wir im Haushalt verwenden, nehmen Waschmittel mengenmäßig die erste Stelle ein. Von der Scheuerseife bis zur feinen Toilettenseife, vom altbekannten Ata und Imi bis zu Fewa und Spee begegnen uns im täglichen Leben die Erzeugnisse unserer Waschmittelindustrie.

Nach wir vor ist die Seife das wichtigste aller Waschmittel. Der Chemiker versteht unter Seife die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, vor allem Natriumstearat, Natriumpalmitat oder Natriumoleat, also die Salze der Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure. Diese Fettsäuren sind in der Natur weit verbreitet, sie bilden nämlich den Hauptbestandteil der meisten pflanzlichen und tierischen Fette. Allerdings liegen sie in den Fetten nicht als freie Säuren vor, sondern sind mit dem dreiwertigen Alkohol Propantriol – häufig Glycerol genannt – verestert. Fette sind allgemein Ester zwischen Fettsäuren und Glycerol, deren Struktur aus der Formel unten hervorgeht. Von alters her spaltet man die Fette durch Kochen mit Laugen. Dabei bilden sich die Alkalisalze der Fettsäuren, die Seifen, sowie freies Glycerol. Der ganze Vorgang wird daher »Verseifung« genannt. Zur Fabrikation von Seifen aller Art werden auch heute noch Fette mit starken Laugen gekocht. Diesen Vorgang gibt die nachstehende Gleichung wieder.




Fett

Natriumsalze der Fettsäuren (Seifen, R = Alkyl)

*Wir lernen die Kunst des Seifensiedens.* Mehrere Kubikmeter Inhalt besitzt ein moderner Siedekessel zur Seifenherstellung. Das Erhitzen erfolgt dabei mit Wasserdampf, der teils direkt in die Mischung geblasen wird und dabei die Masse in Bewegung hält, teils auch indirekt über Rohrschlangen den Siedekessel heizt. Wir wollen Seife in wesentlich bescheidenerem Maße herstellen.

Unser Seifensiedekessel besteht aus einer großen Porzellanschale oder notfalls aus einem emaillierten eisernen Topf, den wir auf dem kochenden Wasserbad erhitzen. Als Rohstoff können wir im Prinzip jedes Fett oder Öl verwenden, jedoch erhalten wir je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials Seifen unterschiedlicher Qualität und Härte bei unseren Versuchen.

*Kernseife* guter Qualität bereiten wir am besten durch Verseifen von 70 g Rindertalg und 30 g Schweinefett mit Natronlauge. Wir lassen das Fett zunächst auf dem Wasserbad schmelzen und tragen nun unter kräftigem Umrühren in kleinen Portionen eine warme Lösung von 25 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser ein. (Verspritzen der Natronlauge vermeiden! Schutzbrille tragen und Abstand halten.) Nun erwärmen wir die Mischung unter häufigem Rühren mit dem Glasstab 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, wobei wir das verdampfte Wasser durch Zugeben kleiner Portionen heißen Wassers ergänzen. Danach fügen wir 100 ml 20%ige Kochsalzlösung hinzu und erhitzen weiter bis zur vollständigen Abscheidung der Seife. Im Gegensatz zum heißen Wasser ist Seife in Kochsalzlösung kaum löslich. Sie scheidet sich daher beim »Aussalzen«, wie man diesen Vorgang in der Technik nennt, auf der Oberfläche ab. Wir lassen etwas abkühlen und können die halbfeste Seife abschöpfen oder auch mit einem Tuch abfiltrieren. (Vorsicht — die Finger nicht in die starke Lauge tauchen, am besten arbeitet man mit Gummihandschuhen.) Nun spülen wir die Seife mit wenig kaltem Wasser ab und kneten sie in einem festen Tuch so kräftig wie möglich durch. Dabei geben wir etwas in Alkohol gelösten Riechstoff zur Parfümierung hinzu. Je nach der gewünschten Duftrichtung wählen wir Kümmel-, Anis-, Fenchelöl sowie Terpineol, Salicylsäuremethylester, Benzaldehyd oder Mischungen dieser Stoffe. Auf jeden Fall verwenden wir nur sehr wenig Duftstoff, denn die Seife soll ja nicht aufdringlich riechen. Zum Schluß formen wir aus der leicht angewärmten Masse durch kräftiges Drücken und Pressen das fertige Seifenstück. Die wäßrige Kochsalzlösung, die beim Aussalzen der Seife zurückbleibt, enthält das bei der Verseifung freigesetzte Glycerol. Wir können es durch Eindampfen der Lösung anreichern. Vom Kochsalz läßt sich Glycerol am besten durch Vakuumdestillation abtrennen. Wer über einen dazu geeigneten Apparat verfügt, mag dies durchführen. (Vorsicht — Implosionsgefahr, Schutzbrille tragen!)

In der Technik wird das Pressen und Kneten der Seifenmassen selbstverständlich maschinell vorgenommen. Bei der Kernseifenfabrikation wird die Seife in Form eines Stranges gepreßt, automatisch geteilt, in Stücke geformt und verpackt. Zur Bereitung von Toilettenseifen wird die rohe Kernseife meist zu Schnitzeln zerkleinert, sodann mit Parfümen, Farbe und eventuell auch mit desinfizierenden oder füllenden Zusätzen gemischt und schließlich in die fertigen Stücke gepreßt. Als Ausgangsprodukte für die technische Seifenfabrikation verwendet man kaum noch tierische, sondern fast ausschließlich pflanzliche Fette oder Öle. Auch wir können beliebige Reste von Pflanzenfett oder -öl, die wir im Haushalt vorfinden, durch Kochen mit Natronlauge verseifen. Die Qualität der Erzeugnisse wird allerdings recht unterschiedlich sein. Aus vielen Fetten, insbesondere aus Ölen, bilden sich nämlich keine festen, sondern weiche oder zähflüssige Seifen, die sich außerdem häufig nur schwer durch Aussalzen abtrennen lassen. Andererseits liefern beispielsweise Oliven- und Rizinusöl sehr feste Seifen. Der Seifensieder muß diese Eigenschaften der Fette natürlich sehr genau kennen, wenn er einwandfreie Erzeugnisse erhalten will. Er muß die Qualität der Fette ständig im Laborversuch überprüfen und darf Fette, die weiche Seifen geben, nur in Mischung mit anderen Fetten verwenden.

Auch mit Kalilauge lassen sich Seifen bereiten. Sie sind jedoch im Gegensatz zu den Natriumsalzen der Fettsäuren zähflüssig und werden daher als »Schmierseifen« bezeichnet.

Schmierseife stellen wir uns durch Kochen

von 100 g tierischem oder pflanzlichem Fett mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser her (Vorsicht, stark ätzend!). Wir benutzen dabei den gleichen Apparat und verfahren nach der gleichen Anleitung wie bei der Herstellung von Kernseife. Auf das Aussalzen können wir jedoch verzichten und die Masse nach der Verseifung einfach unter Rühren abkühlen lassen. Wir erhalten eine zähe Mischung von Schmierseife, Wasser und eventuell nicht umgesetzten Ausgangsprodukten, die in der Technik als »Leimseife« bezeichnet wird und als billige Scheuerseife in den Handel kommt. Die früher viel benutzte »grüne Seife« beispielsweise verdankt ihre Färbung der Mitverwendung von Hanföl.

*Rasierseifen* werden aus hochwertigen Fetten (Talg, Kokosfett) durch Verseifen mit einem Gemisch von Natron- und Kalilauge im Verhältnis 1 : 1 erzeugt. Diese Seifen zeichnen sich durch feste Konsistenz bei sehr gutem Schaumvermögen aus. Wir können uns eine solche Seife leicht nach der gegebenen Anleitung herstellen, wollen sie jedoch auf keinen Fall benutzen, da bei einem eventuellen Überschuß von Alkali durch unvollständige Verseifung eine Verätzung der überaus empfindlichen Gesichtshaut zu befürchten wäre.

Das alte Seifensiedeverfahren mit Laugen ist in der Technik immer mehr durch die direkte Fettspaltung mit Wasserdampf unter erhöhtem Druck verdrängt worden. Dabei bilden sich Glycerol und freie Fettsäuren, die sich infolge der Wasserlöslichkeit des Glycerols leicht abtrennen lassen. Aus dem Fettsäuregemisch werden durch Erwärmen mit Soda- oder Pottaschelösung sehr einfach die entsprechenden Seifen erzeugt (Carbonatverfahren).

### 8.3.6. Seife aus Kohle

Speziell in der DDR hat die Produktion von Seife aus synthetischen Fettsäuren einen hohen Stand erreicht.

Wenn wir die Formel eines gesättigten Kohlenwasserstoffes (Paraffin) mit der Formel einer Fettsäure vergleichen, so fällt auf, daß die Fettsäure durch Anlagern von 2 Atomen Sauerstoff aus den Paraffinen hervorgeht:

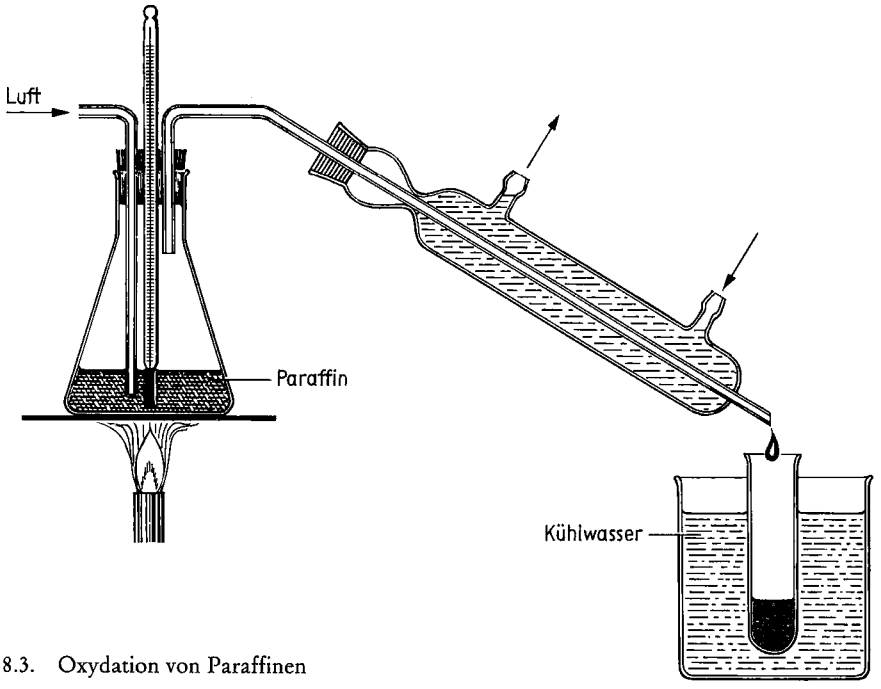
$$\underset{\text{Alkan}}{CH_3 - \ldots CH_2 \ldots - CH_3} + 3O \rightarrow \underset{\text{Fettsäure}}{CH_3 - \ldots CH_2 \ldots - COOH} + H_2O$$

Die Chemiker haben sich nun bemüht, Paraffine mit dem Sauerstoff der Luft direkt zu Fettsäuren zu oxydieren. Von früheren Abschnitten her wissen wir, daß die Paraffin-Kohlenwasserstoffe chemisch sehr beständig sind. Bei höherer Temperatur läßt sich die Oxydation jedoch gar nicht so schwer durchführen. In der Technik geht man so vor, daß mittelweiches Paraffin (12 bis 20 Kohlenstoffatome im Molekül) auf 110 °C erhitzt und ständig Luft hindurchgeblasen wird. Als Katalysator wird Kaliumpermanganat verwendet. Dieser Katalysator wirkt allerdings mehr richtungslenkend als beschleunigend. Ohne Katalysator bilden sich sehr heterogene Produkte.

Die Paraffinoxydation wird im VEB Hydrierwerk Rodleben in größtem Umfang durchgeführt. Ausgangsprodukt ist Paraffin, das bei der Braunkohlenverschwelung anfällt. Die synthetische Fettsäuregewinnung wurde im Kriege aufgenommen und in den letzten Jahren wesentlich erweitert. Synthetische Fettsäuren helfen uns, wertvolle Devisen zu sparen, die wir sonst für den Import ausländischer Pflanzenfette ausgeben müßten. Seifen, die aus künstlichen Fettsäuren gewonnen werden, sind den »natürlichen Seifen« absolut gleichwertig. Für die künstliche Herstellung von Nahrungsfetten, die in der Nazizeit angestrebt und in geringem Umfang begonnen wurde, dürfen künstliche Fettsäuren dagegen in der DDR nicht verwendet werden.

Nachdem wir im Laufe dieses vorliegenden Buches schon allerhand experimentelle Erfahrung gewonnen haben, wollen wir uns an die Nachahmung der synthetischen Seifenfabrikation wagen und selbst ein Stückchen Seife aus Kohle erzeugen.

*Wir oxydieren Paraffine.* Zunächst müssen wir Fettsäuren durch Oxydation aus Paraffin herstellen. Als Ausgangsprodukt benutzen wir möglichst weiches Rohparaffin oder, noch besser, das Paraffin, das wir bei der Braunkohlenverschwelung früher selbst hergestellt haben. Es empfiehlt sich allerdings,




8.3. Oxydation von Paraffinen

etwa 100 bis 150 g Paraffin einzusetzen. Wenn wir den Ehrgeiz haben, ausschließlich selbstgewonnenes Paraffin zu benutzen, müssen wir die früher beschriebene Braunkohlenverschwelung zwei- bis dreimal wiederholen.

Unsere Oxydationsanlage bauen wir aus einem Erlenmeyerkolben von 250 ml Inhalt, den wir mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschließen. Durch die eine Bohrung stecken wir ein Thermometer, das fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Durch die zweite Bohrung führen wir den kurzen Schenkel eines Glasrohres, dessen anderen Schenkel wir an einen Liebigkühler anschließen oder zur Kühlung einfach mit Bleirohr umwickeln. Als Vorlage benutzen wir ein Reagenzglas, das wir zur Kühlung nochmals in Wasser stellen. In die dritte Bohrung des Gummistopfens setzen wir schließlich ein Glasrohr ein, das fast bis auf den Boden reichen soll. Durch dieses Rohr muß während des Versuches ständig Luft in raschem Strom geblasen werden. Wir benötigen dazu ein Gebläse. Arbeitsgemeinschaften können ein Wasserstrahl- oder Motorgebläse verwenden. Wer zu Hause experimentiert, kann z. B. den Fön kurzzeitig in ein Gebläse verwandeln.

Den Erlenmeyerkolben setzen wir nun auf einen Dreifuß mit Drahtnetz, füllen ihn mit 100 bis 150 g Paraffin und setzen die ganze Anordnung zusammen. Vorher geben wir jedoch noch 5 g feinpulverisiertes Kaliumpermanganat als Katalysator in den Kolben. Nun wird mit der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt und, sobald das Paraffin geschmolzen ist, das Gebläse eingeschaltet. Die Luft soll so rasch hindurchströmen, daß der Kolbeninhalt gründlich durchmengt wird, jedoch kein allzu starkes Schäumen eintritt.

Nun heißt es Geduld üben.

Wir müssen nämlich mindestens 5 Stunden lang erwärmen und Luft hindurchblasen, damit die hartnäckigen Paraffine in nennenswerter Ausbeute oxydiert werden. Während der ganzen Zeit muß die Temperatur durch Regeln der Gaszufuhr zwischen 120 und 140 °C gehalten werden. In der Technik arbeitet man bei 110 °C und erhält dadurch reinere Produkte, jedoch werden für einen Ansatz 24 Stunden Reaktionsdauer benötigt.

Bereits kurze Zeit nach dem Einsetzen der Reaktion entweichen aus der Vorlage Dämpfe, die sich durch einen aufdringlichen

Geruch bemerkbar machen. Diese Abgase stellten die Techniker in Rodleben übrigens vor schwierige Probleme, denn ein Ablassen in die Luft war für die Bevölkerung nicht zumutbar. Deshalb werden die Gase im technischen Betrieb in besonderen Anlagen verbrannt.

Nach 2 Stunden beobachten wir, daß sich in der Vorlage etwas zähflüssiges bis halbweiches Destillat bildet. Es besteht aus flüchtigen Paraffinen und ersten Destillationsprodukten. Die Prüfung mit angefeuchtetem Indikatorpapier gibt jedoch zunächst nur eine schwach saure Reaktion. Im späteren Verlauf entweichen zunehmend heiße Dämpfe, die – wie wir uns überzeugen – stärker sauer reagieren. Bei der Oxydation entstehen nämlich in gewissem Umfang auch niedermolekulare, flüchtige Säuren, wie Methan-, Ethan-, Propansäure usw. Auch ein Teil der höheren Fettsäuren geht über und kondensiert im Destillat.

Nach 5 Stunden oder auch länger brechen wir den Versuch ab und lassen erkalten. Zunächst überzeugen wir uns vom Vorhandensein höherer Fettsäuren im Destillat. Wir geben dazu in die Vorlage einige ml konzentrierter Natron- oder Kalilauge, verschließen das Glas mit einem Gummistopfen, schütteln und lassen absetzen. Nun verdünnen wir mit Wasser und filtrieren. Das Filtrat schütteln wir kräftig und beobachten eine beständige Schaumbildung, die auf das Vorhandensein von Seife deutet. Ein Zusatz von Blei-, Calcium- oder Magnesiumsalzlösung ergibt einen dicken, flockigen Niederschlag unlöslicher Fettsäuresalze.

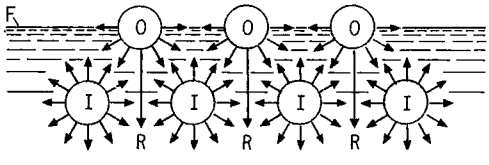
*Weiterverarbeitung auf Seife.* Das Stück Seife bereiten wir aus dem erstarrten Rückstand im Erlenmeyerkolben. Wir erwärmen den Kolben zunächst, bis der Inhalt wieder flüssig wird, und gießen das Gemisch in eine Porzellanschale. Hierzu geben wir etwa die Hälfte des Volumens an konzentrierter Natronlauge (Vorsicht – ätzend!) und etwa die gleiche Menge gesättigter Sodalösung. Nun wird erwärmt und gerührt. Die Fettsäuren verseifen, wobei sich drei Schichten ausbilden: Auf der Oberfläche schwimmt nicht umgesetztes Paraffin, in der Mitte bildet sich eine wäßrige Seifenlösung aus, und unten klebt nicht umgesetztes Reaktionsgemisch. Wir erhitzen 15 Minuten lang und schöpfen die obere Schicht mit einem alten Löffel weitgehend ab. Die untere Schicht verschwindet nach und nach. Nun fügen wir reichlich konzentrierte kalte Kochsalzlösung hinzu. Dabei scheidet sich die Seife, die in Kochsalzlösung fast unlöslich ist, ab. Wir gießen das ganze Gemisch durch ein Sieb oder Filter und kneten die Seife unter Zusatz von etwas Glycerol und einigen Tropfen eines Duftstoffes zu einem Stück, das einem käuflichen Stück Seife einigermaßen ähnlich sieht.

Unser Produkt wird allerdings braun gefärbt sein; es ist noch stark paraffinhaltig. Wenn wir hartes Paraffin verwenden, ist die Seife auch noch ziemlich spröde, eine Eigenschaft, die wir durch den Glycerolzusatz etwas mindern. Doch immerhin: Wir können uns mit der Seife die Hände waschen, wobei auch eine – allerdings nicht sehr hervorragende – Schaumbildung auftritt.

Trotz dieser Mängel können wir auf das Produkt stolz sein, ist es uns doch gelungen, einen neuzeitlichen technischen Prozeß erfolgreich nachzuahmen!

*Wirkungsweise der Waschmittel.* Waschvorgänge sind recht komplexe physikalisch-chemische Prozesse. Die Wirkung der Waschmittel zielt darauf ab, an der Grenzfläche zwischen den Textilien und der Waschflüssigkeit eine möglichst effektive Schmutzabhebung zu erreichen. Im einzelnen sind für die Wirkung eines Waschmittels hauptsächlich folgende Eigenschaften von Bedeutung: das Schmutztragevermögen, das im wesentlichen durch Grenzflächenerscheinungen in Verbindung mit elektrostatischer Aufladung zwischen den Schmutzpartikelchen und dem Waschmittelschaum bestimmt wird; das Emulgiervermögen, das gleichfalls auf Grenzflächenwirkung vorwiegend elektrosta-

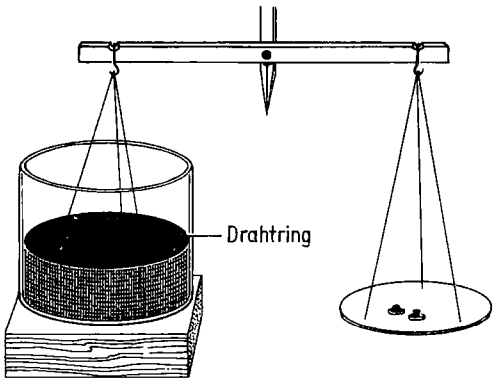
8.4. Entstehung der Oberflächenspannung
(O = Moleküle an der Oberfläche (F) der Flüssigkeit, R = resultierende Kraft der Oberflächenmoleküle, I = Moleküle im Inneren der Flüssigkeit)



tischer Natur beruht und sich in der Zerteilung von Fetttröpfchen in sehr kleine schwebende Partikeln äußert. Schließlich ist für die Wirkung der Waschmittel besonders auch die Benetzungswirkung maßgebend, denn um einen Reinigungseffekt zu erzielen, muß die Waschflüssigkeit vor allem in die feinen Poren moderner Textilgewebe hineingelangen.

Die wichtigste und auch am leichtesten zu bestimmende Kenngröße einer Waschflüssigkeit ist die Oberflächenspannung. Ihr Zustandekommen wird aus der Abbildung 8.4. ersichtlich. Die im Inneren einer Flüssigkeit befindlichen Moleküle unterliegen den anziehenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen von Nachbarteilchen in allen Richtungen. Dagegen sind die Moleküle an der Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens nur der Anziehung durch die seitlichen und vor allem inneren Nachbarteilchen ausgesetzt, und es ergibt sich als Resultierende eine in das Innere gerichtete Kraft, die man üblicherweise als Oberflächenspannung bezeichnet und die als Kraft pro Längeneinheit der Grenzfläche in Newton je Meter ($N \cdot m^{-1}$) oder entsprechend als Oberflächenenergie in Kilojoule je Quadratmeter ($kJ \cdot m^{-2}$) angegeben wird.

Soll die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert werden, so ist erforderlich, zusätzliche Teilchen an die Phasengrenze zu heben. Dazu muß die der Oberflächenspannung entsprechende Energie aufgewendet werden. Beispielsweise beträgt die Oberflächenenergie von Wasser $72 \cdot 10^{-7}$ J $\cdot$ $cm^{-2}$, und man muß daher $72 \cdot 10^{-7}$ Joule aufwenden, um eine Wasseroberfläche um einen Quadratzentimeter zu vergrößern. Eine unmittelbare Folge der Oberflächenspannung ist es, daß Flüssigkeiten stets bestrebt sind, eine minimale Oberfläche einzunehmen, d. h., im schwerelosen Raum nehmen Tropfen Kugelgestalt an. Je kleiner die Oberflächenspannung ist, um so geringer wird der Widerstand einer Flüssigkeit gegen die Vergrößerung der Oberfläche, und für die Wirkung der Waschmittel ist daher entscheidend, daß sie die Oberflächenspannung des reinen Wassers wesentlich herabsetzen. Erst dadurch wird die Waschflüssigkeit in kleine Poren eindringfähig. Die Theorie kann hier nicht im einzelnen dargelegt werden, doch sei angemerkt, daß alle Waschmittel, darunter auch




8.5. Versuch zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Seife, aus elektrisch polaren Molekülen aufgebaut sind, die sich in der Oberflächenschicht weitgehend parallel zueinander ausrichten. Dabei ist ein Teil des Moleküls, die sogenannte hydrophile (wasserliebende) Gruppe, der Flüssigkeit zugewandt, wie es unsere Abbildung zeigt.

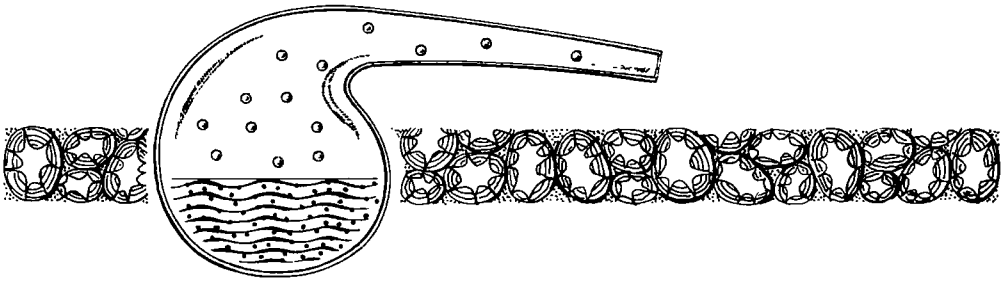
Um die Oberflächenspannung experimentell zu bestimmen, benutzen wir am besten die sogenannte Ringabreißmethode (Abbildung). Wir biegen uns aus Kupferdraht von etwa 1 mm Durchmesser einen Ring von etwa 5 cm Durchmesser, wobei die Enden am besten stumpf aneinandergesetzt verlötet werden. Ferner befestigen wir an drei Punkten, die einem gleichseitigen Dreieck entsprechen, feine Dederonfäden, oder wir löten sehr dünne Kupferdrähte an. Die drei Fadenenden werden verknüpft und an Stelle der Waagschale an einer Handwaage befestigt. Durch entsprechende Tariergewichte wird die Waage ins Gleichgewicht gebracht. (Wer über keine Handwaage verfügt, kann sich aus einem Glasstab, der an einer Drahtschleife aufgehängt wird, eine einfache Wägevorrichtung selbst bauen.)

Für die Durchführung der Messungen bringen wir zunächst Wasser, dann Seifenlösungen, Waschmittellaugen und andere Mischungen verschiedener Konzentrationen und Temperaturen in ein genügend großes Becherglas oder in eine Kristallisierschale. Danach setzen wir den Drahtring vorsichtig auf die Oberfläche auf, so daß er gleichmäßig benetzt wird. Wenn wir die Waagschale nun-

mehr belasten, so wird der Ring mit einem Flüssigkeitsfilm zunächst etwas angehoben, d. h., die Flüssigkeitsoberfläche wird vergrößert. Bei einer bestimmten Belastung, die der Oberflächenspannung entspricht, kommt es schließlich zum Abreißen. Mit dieser einfachen Vorrichtung können wir die Oberflächenspannung recht genau messen. Wir empfehlen dem Leser, Versuchsserien in Abhängigkeit von der Waschmittelkonzentration sowie der Temperatur durchzuführen, die Ergebnisse zu tabellieren und graphisch aufzutragen. Beim Vergleich mit tabellierten Literaturwerten ist für die Auswertung zu beachten, daß die Begrenzung der Oberfläche unseres Flüssigkeitsfilmes längs des Ringes doppelt zu rechnen ist, da sie aus einer »inneren« und einer »äußeren« Grenzfläche besteht. Beträgt der Umfang unseres Ringes $2\,\pi r$ ($r$ = Radius), so ergibt sich die Oberflächenspannung, wenn wir die Belastung beim Abreißen durch die doppelte Randlänge des Filmes ($4\,\pi r$) dividieren. Wir erhalten die Oberflächenspannung in $N \cdot cm^{-1}$, da die Masse von 1 mg die Gewichtskraft von $9{,}81 \cdot 10^{-6}$ N ausübt.

Abschließend verweisen wir nochmals darauf, daß die Oberflächenspannung zwar eine wichtige, aber durchaus nicht die einzige Kenngröße für die Beurteilung eines Waschmittels bildet. Weitere wichtige Eigenschaften wurden eingangs bereits aufgeführt, aber es sei insbesondere auch auf das chemische Verhalten hingewiesen. So hat die altbewährte Seife als Waschmittel beispielsweise durch ihre alkalische Reaktion eine negative Wirkung auf bestimmte Textilien, die vorwiegend aus Eiweißstoffen bestehen (Wolle). Ferner bilden sich in hartem Wasser, das gelöste Salze der Erdalkalien enthält, unlösliche »Kalkseifen«, die nicht nur zum Verlust an Waschmittel führen, sondern sich auch auf den Textilfasern absetzen. Die neueren synthetischen Waschmittel haben demgegenüber viel günstigere Eigenschaften. Viele von ihnen sind Mischungen von Salzen organischer Sulfonsäuren mit kondensierten Phosphaten sowie Polyboraten.

# 9. Chemie des Lebens



## 9.1. Nahrungsmittel als chemische Verbindungen

Ludwig Feuerbach drückte mit seinem Wort »Der Mensch ist, was er ißt« den Standpunkt des naiven Materialismus aus. Wir lehnen diese Anschauung heute ab, weil sie die höhere Qualität des menschlichen Lebens übersieht.

Wenn wir jedoch einmal die besondere Qualität der Lebensvorgänge außer acht lassen, ist der Organismus tatsächlich eine außerordentlich komplizierte »chemische Fabrik«. Ohne Anwendung starker Säuren, großer Drücke oder hoher Temperaturen werden im Körper beständig kompliziertes chemische Operationen in höchster Vollkommenheit durchgeführt. Noch wissen wir nicht in allen Details, wie diese Vorgänge ablaufen, doch die Forschungen zahlreicher berühmter Physiologen und Chemiker haben uns schon viele Einzelheiten erkennen lassen.

Um fortbestehen zu können, braucht der menschliche Organismus eine Reihe von organischen Stoffen, die zum Aufbau und zur Ergänzung der Körperbestandteile notwendig sind. Im Gegensatz zur Pflanze vermag der Mensch – ebenso wie das Tier – keine organischen Stoffe aus anorganischem Material aufzubauen.

Außerdem benötigt der Organismus Energie, die sowohl zur Erhaltung der Körperwärme als auch zur Verrichtung von Arbeit notwendig ist.

### 9.1.1. Experimente mit Zucker

Beschäftigen wir uns zunächst mit der einfachsten Nährstoffamilie, den Kohlenhydraten. Zu ihnen gehören die verschiedenen Zukkerarten, die Stärke und die Cellulose. Kohlenhydrate dienen dem Körper fast ausschließlich als Brennstoff zur Energieerzeu-

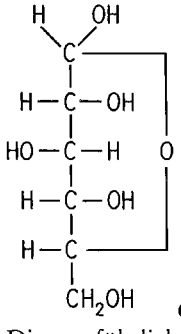
gung. In begrenztem Umfang kann der Körper aber auch Fette aus Kohlenhydraten aufbauen.

*Zucker brennt!* Prüfen wir doch gleich einmal, ob sich aus Zucker Energie gewinnen läßt. Wenn wir an ein Stück Würfelzucker ein Streichholz halten, stellen wir fest, daß der Zucker allein nicht brennt. Sobald wir jedoch nur ganz wenig Zigarettenasche auf das Stückchen Würfelzucker geben und nun wiederum ein Streichholz daranhalten, brennt der Zucker unter Schmelzen und Verkohlen mit einer bläulichgelben knisternden Flamme. Dabei wird Wärme freigesetzt wie bei jeder Verbrennung. Die Wirkung der Zigarettenasche ist hier katalytischer Natur.

Im Körper »verbrennt« der Zucker selbstverständlich nicht unter Entflammung, sondern mit Hilfe organischer Katalysatoren bei niedriger Temperatur über sehr komplizierte Zwischenstufen. Die Endprodukte sind Kohlendioxid und Wasser.

*Woraus besteht Zucker?* In einem Reagenzgläschen erwärmen wir etwas Zucker, zunächst vorsichtig, dann stärker. Der Zucker schmilzt, färbt sich bräunlich, wird schwarz, und schließlich bleibt nach kräftigem Glühen fast reiner Kohlenstoff zurück. Am oberen Ende des Gläschens kondensieren sich dabei Wassertröpfchen.

Die Summenformel der Kohlenhydrate lautet $C_m(H_2O)_n$, wobei m und n ganze Zahlen sind. Die meisten Kohlenhydrate – und daher stammt ihr Name – kann man sich also aus Kohlenstoff und Wasser aufgebaut denken. Beim Erhitzen ohne Sauerstoffzutritt zerfallen sie – wie wir eben festgestellt haben – in diese Bestandteile.



Glucose

Die ausführliche Strukturformel verrät jedoch, daß die Moleküle der Kohlenhydrate recht kompliziert zusammengesetzt sind. An einer Kohlenstoffkette, die bei den wichtigsten Zuckerarten 6 Kohlenstoffatome enthält, befinden sich OH-Gruppen, Wasserstoffatome und Alkanalreste, wobei auch sogenannte Sauerstoffbrücken auftreten. Wir zeigen das an der Formel des Traubenzuckers oder, wie die Chemiker sagen, der Glucose. Ihre Formel ist auf Seite 250 dargestellt.

Glucosemoleküle können sich untereinander oder mit verwandten Zuckerarten zu langen Molekülketten zusammenlagern. Dabei wird Wasser abgespalten.

Durch Zusammenschluß von Glucosemolekülen entsteht Stärke, die durchschnittlich 200 bis 1000 Glucosebausteine je Molekül enthält, oder Cellulose, bei der sogar 300 bis 5000 Glucosemoleküle in einer Kette vereinigt sind. Zum Unterschied zu den einfachen Zuckern werden diese Stoffe »Polysaccharide« genannt. Glucose ist dagegen ein Monosaccharid, weil es nur aus einer Gruppe besteht.

Der Rohrzucker (Saccharose) schließlich, der im Zuckerrohr, in den Zuckerrüben und einigen anderen Pflanzen gebildet wird, ist ein Disaccharid, das durch Vereinigung von zwei Bausteinen, einem Glucosemolekül und einem Molekül der ganz ähnlich gebauten Fructose (Fruchtzucker), hervorgeht.

Durch Erhitzen läßt sich der Rohrzucker nicht in diese Bestandteile trennen. Die bräunlichen Zwischenprodukte entstehen vielmehr durch teilweise Zersetzung und werden unter dem Namen Karamel für die Süßwarenindustrie verwendet oder bei noch dunklerer Färbung als natürliche Farben für Lebensmittel (Karamelbier, Essig usw.) eingesetzt. Die beim Glühen zurückgebliebene Zuckerkohle ist als wirksame Aktivkohle verwendbar.

Um Zucker in Glucose und Fructose zu zerlegen, müssen wir Wasser anlagern. Wenn wir den Zucker dazu nur mit Wasser kochen, verläuft die Reaktion jedoch fast unmerklich langsam. Zur katalytischen Beschleunigung der Reaktion eignen sich Wasserstoffionen, die wir durch Zusatz beliebiger Säuren erhalten.

*Wir kochen Kunsthonig.* Der echte Honig, den uns die Bienen liefern, besteht aus einem Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzuk-

ker sowie kleinen Mengen aromatisch duftender Stoffe. Durch Spaltung von Rohrzucker erhält man ein chemisch fast gleichwertiges Gemisch, dem nur die Aromabestandteile fehlen. Die Spaltung des Zuckers wird häufig als Inversion oder auch als Hydrolyse bezeichnet. Der letzte Name drückt aus, daß bei dem Vorgang Wasser angelagert wird.

Wir bereiten uns Kunsthonig nach folgendem Rezept:

70 g Zucker in einer Porzellanschale oder einem Becherglas übergießen wir mit 30 ml siedendem Wasser. Unter kräftigem Rühren löst sich der Zucker zu einem zähen Sirup. Das Ganze wird auf dem Wasserbad auf 80 bis 85 °C (mit dem Thermometer kontrollieren!) erwärmt. Als Katalysator der Hydrolyse müssen wir Säure hinzufügen. Wir benutzen dazu am besten 0,5 ml reine Methansäure. (Vorsicht – konzentrierte Methansäure ist giftig und ätzend!) Statt dessen können wir auch reine Salzsäure verwenden, jedoch entsteht dabei ein schwer zu beseitigender Nebengeschmack. Das Gemisch wird unter mehrmaligem Rühren 2 bis 3 Stunden lang in dem genannten Temperaturbereich gehalten. Danach neutralisieren wir die Säure mit 0,8 g Natriumhydrogencarbonat, wobei Kohlensäure entweicht (gut durchrühren!). Die Masse bildet nach dem Abkühlen einen hellen Sirup, der süß, bei Verwendung von Salzsäure allerdings auch etwas salzig schmeckt.

Bei der technischen Herstellung von Kunsthonig werden natürlich auch Aromastoffe hinzugesetzt, die in unserem Produkt fehlen.

*Reaktionen der Monosaccharide.* Monosaccharide, wie Traubenzucker und Fruchtzukker, wirken reduzierend. Diese Eigenschaften sind der Alkanalgruppe zuzuschreiben, die in der Kettenform des Traubenzuckers enthalten ist bzw. in der Ketogruppe, die wir im Fructosemolekül finden. Wir lösen wenig Traubenzucker (Dextropur oder Traubenzuckertabletten) in Wassser auf und fügen folgende Reagenzien hinzu:

Fehlingsche Lösung, die wir kurz vorher durch Zusammenschütten von Teillösung 1 und Teillösung 2 bereitet haben (vgl. Abschn. 6.3.2). Nach dem Erhitzen fällt ein dicker, rotbrauner Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.

Zu etwas Silbernitratlösung geben wir soviel Ammoniak, bis sich der gebildete Niederschlag soeben wieder aufgelöst hat. Diese Lösung fügen wir zu etwas Traubenzuckerlösung hinzu und beobachten am Gläschen nach Erwärmung einen mehr oder weniger gleichmäßigen Silberspiegel. (Gläser vorher gut säubern!)

Diese Reaktionen können zum Nachweis von Monosacchariden, wie z. B. Traubenzukker, dienen, jedoch liefern auch andere reduzierende Verbindungen – wie wir früher an den Alkanalen feststellten – gleichartige Reaktionen.

Wir prüfen, ob Rohrzuckerlösungen oder der selbstbereitete Kunsthonig ebenfalls diese Reaktionen zeigen. Rohrzucker und Polysaccharide reduzieren nicht, weil die Alkanalgruppen hier abgesättigt sind.

*Verzuckerte Kartoffeln und Bäume.* Stärke und Cellulose – so haben wir erfahren – sind aus Traubenzuckermolekülen zusammengesetzt. Sollte es nicht möglich sein, die Stärke der Kartoffeln und des Getreides oder die Cellulose, den Hauptbestandteil des Holzes, in Traubenzucker zu verwandeln?

Aber gewiß! Nur brauchen wir dazu stärkere Hilfsmittel. Zur Verzuckerung von Stärke oder gar Cellulose muß man entweder die Säurekonzentration gegenüber der Rohrzuckerinversion erhöhen oder unter erhöhtem Druck und höherer Temperatur arbeiten. Im Gegensatz zur Technik können wir nur das erste Mittel, also stärkere Säurekonzentrationen, anwenden, wobei wir allerdings keine genießbaren Produkte erhalten.

Beginnen wir mit der Stärke: Sowohl in Kartoffeln als auch in Getreide ist Stärke als hauptsächlicher Bestandteil enthalten. Aus Kartoffeln wurde sie früher häufig von den Hausfrauen selbst bereitet. Die Kartoffeln müssen zuerst fein gerieben und dann durch ein Tuch gepreßt werden. Die Stärke setzt sich am Boden der durchgelaufenen Flüssigkeit ab.

Wir gehen am besten von käuflicher Kartoffel- oder Reisstärke aus. 20 g Stärke rühren wir mit der gleichen Menge Wasser zu einem Brei an. Eine sehr kleine Menge davon versetzen wir auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Iodtinktur oder einer Lösung von Iod und Kaliumiodid in Wasser. Als charakte-

ristische Reaktion liefert Stärke dabei eine blaue Färbung.

In einem Becherglas oder einer Porzellanschale setzen wir 40 ml Wasser mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure an und erwärmen auf dem siedenden Wasserbad. In kleinen Portionen und unter ständigem Rühren wird die kalt angerührte Stärke hinzugefügt. Nun wird etwa 1 Stunde lang erwärmt. Danach soll mit Iod keine Blaufärbung mehr auftreten, wie an kleinen Proben nachzuweisen ist. Andere Proben, die wir im Laufe dieser Zeit entnommen haben, zeigen mit Fehlingscher Lösung eine immer intensivere Reaktion. Die Stärke ist also verschwunden. Es hat sich Traubenzucker gebildet. Außerdem sind freilich auch nicht vollkommen abgebaute Moleküle entstanden, die in der Technik mit dem Sammelnamen »Dextrin« bezeichnet werden. Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure mit Kalkmilch oder Kreide neutralisiert (Reaktion prüfen!). Dabei bildet sich der schwerlösliche Gips (Calciumsulfat), der zum größten Teil ausfällt und sich langsam absetzt. Nach einiger Zeit heben wir mit einer Pipette die klare, überstehende Lösung ab. Vorsichtig eingedampft, entsteht daraus Stärkesirup, der in der Süßwarenindustrie sowie zur Herstellung reinen Traubenzuckers Verwendung findet. Wenn wir sehr reine Schwefelsäure benutzt haben, dürfen wir ruhig eine kleine Menge auf die Zunge bringen. Der Sirup schmeckt merklich süß, wenn auch bei weitem nicht so stark wie Rohrzucker oder Kunsthonig. Traubenzucker besitzt jedoch nur ein Drittel der Süßkraft von Rohrzucker. Zudem verspüren wir freilich einen unangenehmen, zusammenziehenden mineralischen Beigeschmack, der von etwas gelöstem Gips herrührt. Der technisch hergestellte Traubenzucker wird sorgfältig gereinigt und durch Eindampfen im Vakuum auskristallisiert. Wir kennen ihn alle als Dextropur und als Dextro-Energen. Traubenzucker ist ein wertvolles Stärkungsmittel bei körperlicher Schwäche. Er wird unmittelbar vom Blut aufgenommen (Blutzucker) und bei Energiebedarf des Körpers rasch zur Energiegewinnung verarbeitet. Traubenzucker ist daher ein völlig unschädliches Kräftigungsmittel, z. B. für Genesende sowie für Sportler, die durch Verabreichung von Traubenzucker rasch verwertbare Energieträger aufnehmen können. Mancher Friedensfahrer hat es dem Traubenzucker zu verdanken, wenn er eine plötzliche Schwäche nach einigen Schlucken aus der Trinkflasche schnell überwindet. Die geringe Süßkraft ist dabei nur vorteilhaft, denn Traubenzuckerlösungen wirken auch in hoher Konzentration nicht ekelerregend.

Noch geringere Süßkraft besitzt der Milchzucker. Er ist ebenso wie Rohrzucker ein Disaccharid, das aus einem Molekül Glucose und einem Molekül Galactose, einem einfachen, der Glucose sehr ähnlichen Zucker, aufgebaut ist.

*Wir gewinnen Milchzucker.* Milchzucker ist in der Kuhmilch durchschnittlich zu 4,6% enthalten. Muttermilch enthält dagegen 6,5% Milchzucker, deshalb muß in allen Säuglingsmilchpräparaten der Milchzuckergehalt angereichert werden.

Zur Gewinnung von Milchzucker gehen wir von süßer Molke aus. Sie bleibt nach der Abtrennung des Milchfettes und nach dem Abscheiden des Milcheiweißes mit Lab in den Molkereien als schwach getrübte, wäßrige Flüssigkeit zurück und enthält neben kleinen Resten von Eiweiß noch den Milchzucker und die Mineralsalze in gelöster Form.

In einer großen Porzellanschale dampfen wir 300 ml Molke oder auch mehr ein. Nach einiger Zeit scheidet sich dabei das restliche Eiweiß ab, das wir abfiltrieren. Nun wird weiter eingeengt — zuletzt in einer etwas kleineren Abdampfschale —, bis der Milchzucker anfängt auszukristallisieren. Den nach dem Abkühlen erhaltenen Kristallbrei trennen wir am besten auf der Filternutsche von der Mutterlauge. Wir können ihn zur weiteren Reinigung nochmals aus heißem Wasser umkristallisieren.

Beim Säuern der Milch verwandelt sich der Milchzucker durch die Wirkung von Bakterien in Milchsäure. Aus saurer Molke, die im Haushalt bei der Quarkgewinnung aus Sauermilch zurückbleibt, können wir durch Eindampfen daher keinen Milchzucker, sondern nur ein sirupöses Milchsäurekonzentrat gewinnen.

Cellulose ist für unseren Körper kein Nahrungsmittel. Im Magen der Wiederkäuer wird jedoch auch Cellulose unter Mithilfe von Bakterien zu verwertbaren Zuckern abge-

baut. Technisch läßt sich aus Cellulose oder direkt aus Holz, das ja vorwiegend aus Cellulose besteht, durch Behandlung mit Säuren Traubenzucker gewinnen. Man arbeitet entweder mit verdünnter Schwefelsäure unter erhöhtem Druck bei 135 °C, oder man verzukkert mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte.

*Wir verzuckern Watte.* Zunächst brauchen wir einige Milliliter »rauchende« Salzsäure. Wir füllen dazu 4 bis 5 ml konzentrierte Salzsäure in ein Reagenzglas, das wir durch Einstellen in Eiswasser gut kühlen. In der schon öfter benutzten einfachen Gasentwicklungseinrichtung stellen wir uns durch Auftropfen von 50- bis 70%iger Schwefelsäure auf 3 g Kochsalz gasförmigen Chlorwasserstoff her. (Schutzbrille tragen! Den Versuch wegen der beißenden Dämpfe unbedingt unter dem Abzug oder im Freien durchführen!)

Den Chlorwasserstoff leiten wir durch ein Glasrohr in die gut gekühlte Salzsäure ein. Das Reagenzglas verschließen wir dabei durch einen nicht zu festen Wattepfropfen. Wenn das Einleiten beendet ist, schieben wir den Wattepfropfen vorsichtig mit einem Glasstab bis in die Salzsäure, verschließen mit einem zweiten losen Wattepfropfen und lassen einige Stunden stehen, nachdem wir vorher weitere Eisstückchen zur Kühlung in das Wassergefäß gegeben haben. Die Cellulose der Watte gelatiniert zunächst und wird mit der Zeit aufgelöst. Der Abbau schreitet fort, und nach einem Tag ist vorwiegend Traubenzucker entstanden.

Wir verdünnen die Lösung stark mit Wasser, neutralisieren mit Sodalösung und weisen Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung oder ammoniakalischer Silbernitratlösung nach.

Die Verzuckerung von Holz hat im zweiten Weltkrieg eine gewisse Bedeutung gehabt, wird aber jetzt kaum noch durchgeführt, da andere, billigere Zuckerquellen zur Verfügung stehen.

### 9.1.2. Fett – der Anthrazit für den Körper

Die Fette haben wir schon kennengelernt. Wir wissen, daß sie aus Estern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren wie Stearin-, Palmitin- und Ölsäure mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol aufgebaut sind. Wir haben sie ja schon mit Alkalien zerlegt und Seife produziert.

Fette sind aber auch, wie wir alle wissen, wichtige Nahrungsmittel. Sie enthalten prozentual sehr viel weniger Sauerstoff als die Kohlenhydrate und besitzen dadurch einen bedeutend größeren Heizwert. Allerdings ist es nicht ratsam, unseren Körper ausschließlich mit den energiereichen, jedoch schwer verdaulichen Fetten versorgen zu wollen. Der Körper würde das ebensowenig vertragen wie ein Stubenofen, dem ausschließlich energiereichste Brennstoffe, wie Steinkohle oder Anthrazit, zugemutet werden.

Nach ihrer Herkunft lassen sich Fette in tierische und pflanzliche Fettstoffe einteilen. Fette sind in Wasser unlöslich und schwimmen wegen ihrer geringen Dichte auf der Oberfläche. Gut löslich sind sie in Tetrachlormethan, Trichlormethan, Ether und anderen Lösungsmitteln. Sie können demzufolge aus zerkleinerten, fetthaltigen Samen oder tierischen Produkten durch Auslaugen (Extraktion) mit den genannten Lösungsmitteln in der Hitze gewonnen werden.

Wir wollen uns damit begnügen, Fett in Nüssen, Mohn, Sonnenblumenkernen oder anderen Samen nachzuweisen. Eine kleine Menge der genannten Materialien wird zerstoßen und im Reagenzglas mit einigen Millilitern Tetrachlormethan mehrere Minuten erwärmt. (Tetrachlormethandämpfe sind gesundheitsschädigend. Daher nicht in größeren Mengen einatmen! Versuch im Freien oder unter dem Abzug durchführen! Wegen Feuergefahr keinesfalls brennbare Lösungsmittel, wie Ether oder Propanon, verwenden!)

*Der Nachweis von Fett.* Wir gießen einige Tropfen der Lösung auf ein Stück Filtrierpapier und erhalten einen prachtvollen – ausnahmsweise erwünschten – Fettfleck! Wenn wir das Papier auf der Herdplatte erwärmen, bleibt dieser Fleck bestehen – im Gegensatz zu Flecken ätherischer Öle, die sich dabei verflüchtigen.

Ein anderer origineller Fettnachweis beruht auf der Tatsache, daß sich Fette auf dem Wasser in dünnsten Schichten ausbreiten. Wenn wir sehr kleine Stückchen Kampfer auf

fettfreies Wasser werfen, kreisen sie oder führen tanzende Bewegungen aus. Sobald nur die geringste Spur Fett vorhanden ist, unterbleibt diese Erscheinung.

Schließlich wollen wir etwas Öl oder ein Stückchen Fett in einem Reagenzglas über der heißen Flamme des Bunsenbrenners rasch und stark erhitzen. Es bilden sich weißliche Nebel, und bei vorsichtigem Riechen bemerken wir ein schmerzhaftes Stechen in der Nase oder auch eine Reizung der Augen: Beim Zersetzen von Glycerol bildet sich Acrolein mit der Formel $CH_2 = CH—CHO$, ein ungesättigtes Alkanal. Der Acroleingeruch ist mancher Hausfrau nur zu gut vom angebrannten Sonntagsbraten her in Erinnerung. Acrolein wirkt als Tränengas und ist ziemlich giftig.

Im Haushalt werden Fette – manchmal allzu reichlich – zum Kochen, Braten, Backen sowie als Brotaufstrich verwendet. Zum letzteren Zweck eignen sich jedoch nur feste und halbweiche, vorwiegend tierische Fette wie Butter oder Schmalz. Einige Pflanzenfette, z. B. das Kokosfett, sind zum Streichen zu hart; die flüssigen Öle eignen sich dafür gleichfalls nicht. Dem deutschen Chemiker Normann ist es zu verdanken, wenn heute auch flüssige Öle verfestigt und zu Margarine verarbeitet werden können.

Flüssige Pflanzenöle enthalten ungesättigte Fettsäuren, insbesondere die Ölsäure (Octadecensäure). Von der gesättigten Stearinsäure (Octadecansäure) der festen Fette unterscheidet sich die Ölsäure nur durch das Fehlen von 2 Wasserstoffatomen je Molekül. Ölsäure besitzt zwischen dem 9. und dem 10. Kohlenstoffatom eine Doppelbildung:

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$$
$$CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—$$
$$CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$$
$$COOH$$

Im Jahre 1906 glückte es Normann, die Ölsäure durch Anlagerung von Wasserstoff in Stearinsäure umzusetzen. Diese Hydrierung wird katalytisch durch feinverteiltes Platin, Palladium oder Nickel beschleunigt. Wir wollen den Vorgang in bescheidenem Umfang durchführen.

*Fetthärtung – nicht ganz einfach!* Wir wollen etwa 2 g reines Oliven- oder Sonnenblumenöl härten. Zunächst benötigen wir den Katalysator, den wir folgendermaßen bereiten: 0,5 bis 1 g Nickelmethanat (Ameisensäuresalz des Nickels, vgl. Abschn. 5.2.5.) werden in einem schwerschmelzbaren Probierglas in der heißen Zone der Bunsenbrennerflamme bis zur Glut erhitzt. Dabei zersetzt sich das Salz, und es entsteht metallisches Nickel in Form eines sehr feinen Pulvers. Nach 15 Minuten Glühen lassen wir es abkühlen, wobei das Reagenzglas nicht bewegt werden soll, damit keine Luft eintritt. Am besten verschließen wir es sofort nach dem Glühen durch ein Stück Asbestpappe, das wir mit der Zange auflegen. Nach dem Abkühlen gießen wir in das Gläschen 5 ml reinen Alkohol oder Ether (keinen Brennspiritus verwenden). Außerdem fügen wir 2 g Öl hinzu, das wir in 15 ml reinem Alkohol gelöst haben.

Nun wird ein Wasserstoffentwickler angeschlossen. Das Einleitungsrohr haben wir zu einer Spitze ausgezogen, damit feine Gasbläschen entstehen. Außerdem müssen zwischen Wasserstoffentwickler und Reagenzglas zwei Waschflaschen angeschlossen werden, die zur Reinigung des Gases mit Kaliumpermanganatlösung und mit starker Natron- oder Kalilauge beschickt sind. Den gesamten Gasentwicklungsteil spülen wir mit Wasserstoff durch, bevor das Einleitungsrohr angeschlossen wird. Jetzt setzen wir das Wasserstoffeinleiten mindestens eine Stunde lang fort. Am Austrittsrohr des Reagenzglases führen wir die Knallgasprobe durch. Sobald sie negativ ausfällt, können wir das austretende Gas entzünden. Wenn wir es nicht entzünden wollen, ist der Versuch unter dem Abzug oder im Freien durchzuführen, wobei selbstverständlich keine Flammen in der Nähe brennen dürfen.

Brechen wir das Einleiten ab, nehmen wir im Reagenzglas Flocken wahr, die durch den Katalysator grau gefärbt sind. Wir lösen sie in warmem Tetrachlormethan und trennen den Katalysator durch Filtrieren über doppeltes, möglichst dichtes Filtrierpapier ab. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine kleine Menge weißer »Talg« zurück.

Dieser Talg ist selbstverständlich noch keine Margarine, sondern nur ein Ausgangsprodukt bei der technischen Erzeugung von Margarine. Die Fetthärtung wird in der DDR im VEB Hydrierwerk Rodleben durchge-

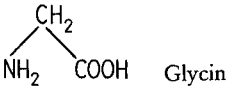
führt. Gehärtet werden wertvolle Pflanzenöle, wie Erdnußöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl und Rapsöl. Durch Mischung mit Kokosfett und Palmkernfett entstehen Delikateß- und Tafelmargarinesorten. Außerdem werden Magermilch, Eigelb, Lecithin und Vitamine zugesetzt. Wir sehen also, Margarine ist ein hochwertiges Nahrungsmittel, das aus Pflanzenölen und anderen Zutaten durch »chemische Veredlung« bereitet wird.

### 9.1.3. Eiweiß – nicht nur im Hühnerei

Das Leben ist die Erscheinungsform komplizierter Eiweißstoffe. Sie sind die wesentlichen Bestandteile des Plasmas aller pflanzlichen und tierischen Zellen. Im Zellsaft der Pflanzen finden sich Eiweißstoffe ebenso wie in den Muskeln der Tiere, in den Nervenfasern und in den Gehirnzellen.

Chemisch gesehen gehören die Eiweißstoffe zu den kompliziertesten Verbindungen. Ihre Grundbausteine sind einfach. Der deutsche Forscher Fischer, der Begründer der Eiweißchemie, wies in langwierigen und komplizierten Untersuchungen nach, daß alle Eiweißstoffe aus Aminosäuren aufgebaut sind.

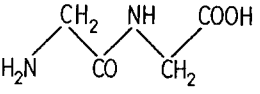
Die einfachste Aminosäure ist das Glycin, die Aminoethansäure. Es besitzt die Formel



Glycin

Bemerkenswert ist das Auftreten einer $NH_2$-Gruppe außer der COOH-Gruppe der Fettsäuren. Einige Aminosäuren enthalten außerdem auch Schwefel. Neben einfachen Kohlenstoffketten kommen in den Aminosäuren auch aromatische und heterozyklische Ringstrukturen vor. Insgesamt sind bis heute knapp 30 verschiedene Aminosäuren aus den Eiweißstoffen abgetrennt und untersucht worden; 20 von ihnen finden sich regelmäßig in Proteinen. Der Körper benötigt sie zum Aufbau des eigenen Eiweißes und kann sie nicht selbst herstellen. Da Eiweißstoffe tierischer und insbesondere pflanzlicher Herkunft gewöhnlich nicht alle lebenswichtigen Aminosäuren in ausreichender Menge enthalten, soll die Eiweißnahrung möglichst vielseitig sein. Hier liegt also eine wissenschaftliche Begründung für unseren Hang zu einer abwechslungsreichen Ernährung!

Charakteristisch für alle Aminosäuren ist ihre Fähigkeit, »Peptidbrücken« zu bilden: Die $NH_2$-Gruppe eines Aminosäuremoleküls und die COOH-Gruppe eines anderen spalten Wasser ab, und es entstehen zusammengesetzte Produkte, die »Peptide« genannt werden. Wenn sich zwei Moleküle Glycin auf diese Weise vereinigen, so bildet sich das einfachste Peptid, das Glycyl-Glycin.



Glycyl-Glycin

Treten nun nicht zwei, sondern sehr viele, darunter verschiedenartige Aminosäuremoleküle, zusammen, so entstehen die komplizierten Moleküle der echten Eiweißstoffe. Diese Riesenmoleküle, die Tausende oder sogar Millionen von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, können kettenartig gebaut sein, kuglige Knäuel bilden oder auch einen spiraligen Aufbau zeigen.

In den letzten Jahren sind bei der Synthese von Eiweißstoffen außerordentliche Fortschritte erzielt worden. Es gibt bereits Projekte, synthetische Eiweißstoffe in großtechnischem Maßstab als hochwertige Futtermittel herzustellen.

Die Forscher gewinnen immer tiefere Einblicke in das Wesen dieser wichtigen Stoffe, und in jüngster Zeit wurden nicht nur die »Baupläne« vieler Eiweißstoffe enträtselt, sondern auch die chemischen Vorgänge, die in den Organismen unter maßgeblicher Beteiligung der Eiweißstoffe ablaufen, werden Schritt für Schritt aufgeklärt. Bis zum völligen Verständnis dieser Vorgänge oder gar bis zur Synthese eines primitiven Lebewesens führt freilich noch ein weiter, mühevoller Weg.

*Wir weisen Eiweiße nach.* Die folgenden Versuche beschränken sich auf einfache Nachweisreaktionen, die uns einige besondere Eigenschaften der Eiweißstoffe erkennen lassen.

Eine Gruppe von Eiweißstoffen, die Albumine, sind in Wasser löslich, gerinnen jedoch bei längerem Kochen oder Erwärmen der Lösungen. Albumine kommen im »Weißen« des

Hühnereis, im Blutserum, in der Milch, im Muskeleiweiß und in anderen Materialien tierischer und pflanzlicher Herkunft vor. Wir benutzen als wäßrige Eiweißlösung am besten Hühnereiweiß oder Blutserum von Rinder- oder Schweineblut. In etwas siedender Eiweißlösung werden einige Kochsalzkriställchen gelöst und wenig verdünnte Essigsäure hinzugefügt: Ein flockiger Niederschlag von koaguliertem Eiweiß bildet sich.

Eine neutrale und schwach angesäuerte Eiweißlösung wird mit der gleichen Menge Alkohol (Brennspiritus) versetzt; ebenfalls scheidet sich Eiweiß ab.

Zu Proben der Eiweißlösung geben wir etwas gelöstes Kupfersulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat oder andere Schwermetallsalze. Die beobachteten Eiweißfällungen erklären uns, warum die meisten Schwermetallsalze für den Organismus in größerer Menge giftig sind.

Starke Mineralsäuren, außer Orthophosphorsäure, fällen gelöstes Eiweiß bereits bei Zimmertemperatur. Darauf beruht die sehr empfindliche Hellersche Probe: In einem Reagenzglas überschichten wir Salpetersäure mit Hilfe einer Pipette vorsichtig mit eiweißhaltiger Lösung. An der Berührungsstelle zeigt sich eine weiße Scheibe von gefälltem Eiweiß.

Die Globuline sind eine Gruppe von Eiweißstoffen, die sich in Wasser nicht, jedoch in verdünnten Salzlösungen leichter auflösen. Sie finden sich besonders reichlich im Muskelfleisch, in der Milch und in vielen Pflanzenteilen. Pflanzenglobuline sind auch in 70%igem Alkohol löslich.

Nur bei Behandlung mit stärkeren Säuren lösen sich schließlich die Skleroproteine unter teilweisem Abbau auf. Aus Skleroproteinen bestehen im wesentlichen die tierischen Gerüststoffe: Hornhaut, organische Knochenbestandteile, Haare, Wolle, Nägel, Hörner usw.

Mit den folgenden Färbungsreaktionen lassen sich auch die meisten dieser Eiweißstoffe nachweisen.

Die Xanthoproteinreaktion basiert darauf, daß ein eiweißhaltiger Stoff beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure eine zitronengelbe Farbe annimmt, die nach vorsichtigem Neutralisieren mit verdünnten Basen rotgelb wird. Die Reaktion beruht auf der Bildung aromatischer Nitroverbindungen der Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan. Allerdings geben auch andere aromatische Verbindungen ähnliche Färbungen. Bei der Biuretreaktion wird zu gelöstem Eiweiß verdünnte Kali- oder Natronlauge und dann tropfenweise Kupfersulfatlösung gegeben. Es tritt eine zuerst rötliche, dann rotviolette und schließlich blauviolette Färbung ein.

Ähnlich wie die Kohlenhydrate werden auch Eiweißstoffe bei anhaltendem Kochen mit Säuren zuerst zu niederen Peptiden und später zu freien Aminosäuren abgebaut. Aminosäuren verleihen vielen Speisen ihr charakteristisches Aroma. Die Eiweißhydrolyse durch Säuren wird daher auch in der Nahrungsmittelindustrie zur Herstellung von Suppenwürzen angewendet.

*Wir brauen Suppenwürze.* In einen weithalsigen Erlenmeyerkolben (250 ml) geben wir 50 g getrocknete und zerkleinerte Rindfleischreste oder Milcheiweiß. Wir stellen dazu einen Teller mit den Fleischstückchen oder mit Quark auf eine mäßig warme Ofenplatte bzw. auf einen Zentralheizungskörper. In den Kolben gießen wir nun soviel konzentrierte Salzsäure, bis das Eiweiß damit gut durchfeuchtet ist (etwa 30 ml). Dann erwärmen wir den Kolben auf dem Wasserbad oder in einer wassergefüllten Schale eine knappe Stunde lang auf 100 °C. In dieser Zeit wird das Eiweiß teilweise abgebaut, und es bildet sich eine dunkelbraune dicke Brühe. Erforderlichenfalls werden nach halbstündigem Erwärmen noch 15 ml auf die Hälfte verdünnte Salzsäure zugesetzt. Insgesamt soll der Säureeinsatz knapp bemessen sein, da sich sonst nach der Neutralisation in der Soße zuviel Kochsalz anreichert.

In einem zweiten Kolben oder in einem kleinen Tontopf erhitzen wir feingewiegte bzw. geriebene Gemüse und Gewürze, beispielsweise 20 g Sellerieblätter, 15 g Zwiebeln oder Porree sowie etwas Muskatnuß, Pfeffer und Paprika, mit 50 ml 10%iger Salzsäure, die wir durch Verdünnen der konzentrierten Säure mit der 2,5fachen Wassermenge bereiten. Nun erhitzen wir diese Mischung gleichfalls auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Bräunung, die nach etwa 20 Minuten einsetzt. Danach werden beide Mischungen in eine Glasschale (große Abdampfschale oder

Jenaer Glasschüssel) gegeben und miteinander vermengt. Nach Hinzufügen von 50 ml Wasser neutralisieren wir die Säure, indem wir portionsweise mit einem Plastlöffel Natriumhydrogencarbonat (Haushaltnatron) eintragen und gut rühren. Dabei werden große Mengen von Kohlendioxid frei, und aus der Salzsäure bildet sich Kochsalz, das in der Würze verbleibt und die Haltbarkeit gewährleistet. Das Ende der Reaktion erkennen wir am Nachlassen der Schaumbildung bei vorsichtigem Zufügen von weiterem Natron. Am Schluß sollte die Reaktion nach Prüfung mit Lackmuspapier nur noch sehr schwach sauer sein.

Wenn wir das Produkt in der Küche verwenden wollen, müssen wir allerdings unbedingt reine Salzsäure (p. a. oder »für medizinische Zwecke«) verwenden, denn technische Säure kann mit dem stark giftigen Arsen verunreinigt sein! Die Qualität und die Geschmacksrichtung werden, je nach den verwendeten Mengen der einzelnen Bestandteile, unterschiedlich sein, doch werden wir bei einwandfreier Versuchsdurchführung ein durchaus brauchbares Produkt erhalten. Die im Handel angebotenen Erzeugnisse werden heute vielfach aus dem »Klebereiweiß« von Weizenkleie hergestellt.

In den letzten Jahren hat auch die in den Globulinen reichlich vorkommende Aminosäure Glutamin in freiem Zustand oder als Natriumsalz Anwendung als Gewürz und Kräftigungsmittel gefunden. Wir können etwas »Glutamat« (käuflich für Haushaltzwecke) unserer Würze zusetzen und stellen danach eine verstärkte Geschmacksempfindung fest. Glutamin besitzt zwar nur einen schwachen Eigengeschmack, es regt jedoch die Geschmacksnerven an, wodurch der spezifische Geschmack der Nahrungsmittel stärker hervortritt.

## 9.2. Dem Leben auf der Spur

Wer kennt nicht den Anblick eines Chemiegiganten! Gewaltige Schornsteine stoßen dicke Rauchwolken aus, schwarz die einen, giftig gelb bis bräunlich die anderen. Destillierkolonnen, Kühlanlagen, Gasometer und riesige Werkhallen bilden die Silhouette des Chemiewerkes. Kommen wir näher, werden wir mitgerissen von dem pulsierenden Leben, stehen vor gewaltigen Kesseln, laufen die Rohrbahnen entlang, hören das Dröhnen der Kompressoren und schrecken zusammen bei dem scharfen Knall, mit dem der Dampf aus den Überdruckventilen strömt. Aber es gibt auch Betriebe, die keinen Rauch und Qualm ausstoßen und in denen kein Lärm erzeugt wird, in denen man keine Baukolonnen sieht und in denen doch von Tag zu Tag alte Produktionsstätten abgerissen werden, während neue entstehen. Die Lebewesen sind solche chemischen Fabriken.

### 9.2.1. Vom Stoffwechsel

Die Verbrennung der Nährstoffe erfolgt in den Zellen. Der hierfür erforderliche Sauerstoff wird durch die Atmung aufgenommen und bei vielen Organismen von einer bestimmten Körperflüssigkeit, dem Blut, transportiert. Das Blut besteht bei höheren Tieren aus Blutzellen – roten und weißen Blutkörperchen sowie Blutplättchen – und dem Blutplasma. Die roten Blutkörperchen, die Erythrozyten, denen das Blut seine Farbe verdankt, bestehen zu 79% aus einem zusammengesetzten Eiweiß, dem Hämoglobin. In diesem Eiweißkörper ist der Farbstoff Hämatin an ein farbloses Eiweiß der Gruppe der Globuline gebunden. Die Zusammensetzung des Hämoglobins ist in der Tierwelt sehr verschieden, der rote Farbstoff, das Hämatin, ist immer gleich. Hämin ist die chemische Verbindung, die aus dem Hämatin gewonnen werden kann. Dem Anatom Teichmann gelang als erstem eine Reaktion zur Abscheidung von Häminkristallen und damit zugleich eine Methode zum sicheren Nachweis von Blut. Die Reaktion gelingt mit geringsten Blutmengen und ist deshalb auch für gerichtliche Untersuchungen zur Aufklärung von Verbrechen von Bedeutung.

*Häminnachweis durch die Teichmannsche Reaktion.* Wir streichen einen kleinen Blutstropfen auf einem Objektträger mittels eines Glasstabes flach aus und lassen an der Luft eintrocknen. Dann stäuben wir wenig (!) feinpulverisiertes Kochsalz darüber, geben 1 bis 2

Tropfen Eisessig (notfalls hochkonzentrierte Ethansäure) hinzu und legen ein Deckglas auf. Über kleiner (!) Flamme erhitzen wir nun den Objektträger, bis sich die ersten Bläschen bilden (Eisessig siedet bei 118,1 °C). Durch gelindes Erwärmen dunsten wir den restlichen Eisessig ein. Betrachten wir nach dem Abkühlen das Präparat bei etwa 300facher Vergrößerung unter dem Mikroskop, so erkennen wir rhombische Tafeln (Prismen) von rotbrauner Farbe. Sind keine Kristalle entstanden, bringen wir erneut etwas Eisessig an den Rand des Deckglases, lassen ihn darunterfließen und erwärmen wieder wie oben beschrieben.

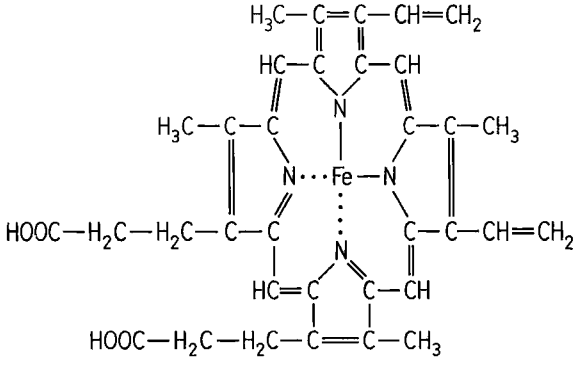
Der Versuch eignet sich auch zum Nachweis von Spuren eingetrockneten Blutes auf Textilgeweben. Wir ziehen den Blutfleck mit kohlensäurehaltigem Wasser — Selterswasser — aus, filtrieren, dampfen auf dem Objektträger ein und verfahren in der schon angegebenen Weise. Dem deutschen Chemiker Fischer gelang 1928 der Aufbau und Abbau von Hämin. Ein Vergleich der Formeln von Chlorophyll und Hämin zeigt uns die überraschende Ähnlichkeit beider Verbindungen (siehe auch Seite 262).

*Nachweis von Blut mittels Benzidin.* Durch die Benzidinprobe gelingt es uns gleichfalls, geringe Blutmengen nachzuweisen. Zunächst stellen wir uns das Reagens her, indem wir etwa $\frac{1}{2}$ g Benzidin in 10 ml konzentrierter Ethansäure lösen und anschließend mit Wasser bis 100 ml auffüllen. Zu 1 ml dieser Lösung geben wir 3 ml Wasserstoffperoxid (3%ig) und versetzen sofort mit einem sehr verdünnten wäßrigen Blutauszug. Wir beobachten eine grüne Farbe, die bald in Blau umschlägt.

Der Mensch hat in seinen 5 l Blut 25 Billionen rote Blutkörperchen, die wiederum 600 bis 800 g Hämoglobin enthalten. 1 g reines Hämoglobin kann etwa 1,3 ml Sauerstoff aufnehmen. Auch einige andere Gase können sich an den Blutfarbstoff anlagern. Seine Affinität zum Kohlenmonoxid ist sogar 425mal größer als zum Sauerstoff. Die feste Bindung Kohlenoxid/Hämoglobin macht das Blut für den Sauerstofftransport unbrauchbar, der Betroffene erstickt. Seien wir deshalb beim Umgang mit Stadtgas und anderen kohlenoxidhaltigen Gasen besonders vorsichtig!

Wir haben gesehen, daß dem Blut im Stoffwechsel die wichtigste Vermittlerrolle zukommt. Gastransport, Abwehr von Fremdstoffen, Wundverschluß, Transport von Nährstoffen, Stoffwechselprodukten, Fermenten und Hormonen, das sind seine Hauptaufgaben.

Alle Nahrungsstoffe, die der Mensch aufnimmt, müssen im Magen und im Darm chemisch verarbeitet werden. Besondere Verdauungssäfte — Speichel, Magensaft, Gallensaft, Bauchspeichel, Darmabsonderungen — ermöglichen diese Umwandlungen. Die wirksamen Bestandteile der Verdauungssäfte sind im wesentlichen verschiedene Biokatalysatoren, Fermente und Enzyme genannt. Fermente wie Pepsin, Trypsin, Erepsin und das Labferment wirken auf die Eiweiße ein und bauen diese bis zu den einfachsten Bausteinen, den Aminosäuren, ab, aus denen dann körpereigenes Eiweiß gebildet werden kann. Amylase, Maltase, Lactase und Cellulase sind an der Spaltung der Kohlenhydrate beteiligt, während der Gallensaft und die Fermentgruppe der Lipasen die Fettverdauung bewirken.



Hämin

*Die Wirkung des Gallensaftes.* Von der Rolle des Gallensaftes bei der Verdauung von Fetten können wir uns durch einen einfachen Versuch überzeugen.

In zwei Glastrichtern, die in Flaschen oder Erlenmeyerkolben stecken, befeuchten wir Filterpapier mit wenig Wasser. Dann tränken wir das Papier in dem einen Trichter mit Gallensaft (Rinder-, Schweine-, Gänsegalle) und gießen in beide Trichter einige Milliliter Speiseöl. Wir sehen, daß das Öl nur durch das mit Galle behandelte Papier hindurchtritt. Die Gallensäure hat bewirkt, daß es in feinste Tröpfchen verteilt — emulgiert — wird. Im Organismus unterstützt die Galle dadurch die Fermente bei der Verdauung der Fette. Außerdem führt sie später die entstandenen Fettsäuren in den wasserlöslichen Zustand über. Besonders eindrucksvoll ist der folgende Verdauungsversuch.

*Der künstliche Magen.* Wir lassen uns beim Fleischer einen Schweinemagen umwenden, waschen ihn mit kaltem Wasser und schaben die Schleimhaut mit einem stumpfen Messer in ein Becherglas. Dort übergießen wir sie mit der vierfachen Menge 5%igen Ethanols und lassen sie 2 Tage stehen. Dann pressen wir den Auszug durch ein Tuch ab und filtrieren ihn. Wir können die Filtration durch Anwendung einer Wasserstrahlpumpe (Filternutsche) wesentlich beschleunigen. Wirksamer Bestandteil des Magensaftes ist das zu den Proteinasen gehörende Ferment Pepsin. Es ist in Pulverform in Apotheken erhältlich. Wenn wir also keinen Fleischer kennen, der uns eine Magenschleimhaut abschabt, brauchen wir auf diesen interessanten Versuch nicht zu verzichten. Wir besorgen uns etwas Pepsinpulver und lösen 0,5 g davon in 250 ml Wasser.

Wir zerkleinern anschließend das Weiße eines hartgekochten Hühnereis (10 Minuten Kochdauer) durch Reiben auf einem Reibeisen oder einem Drahtnetz und verrühren es in einem Becherglas mit 100 ml Wasser, ½ ml konzentrierter Salzsäure und unserem Pepsinauszug oder 50 ml der Lösung des gekauften Pepsins. Die Zugabe der Salzsäure ist notwendig, da Pepsin nur in saurem Medium — pH 1,4 bis 2 — wirksam ist. Der pH-Wert der Magensalzsäure liegt zwischen 0,9 und 1,5.

Wir stellen das Becherglas einige Stunden an einen warmen Ort — Ofen, Trockenschrank, 40 °C — und rühren anfangs alle Viertelstunden mit einem Glasstab. Schon nach 2 Stunden stellen wir eine wesentliche Abnahme der Eiweißmenge fest. Nach 6 bis 8 Stunden hat sich das Eiweiß bis auf wenige weiß-gelbliche Häutchen gelöst. Das kompliziert aufgebaute Eiereiweiß ist dabei unter Wasseranlagerung in einfacher gebaute Verbindungen — Albumosen und Peptone — gespalten worden. Was der Chemiker sonst nur mit konzentrierten Säuren erreichen kann, erleben wir hier in unserem »künstlichen Magen« unter äußerst milden Bedingungen.

Der unangenehm saure Geruch, der dem Becherglas entströmt, erinnert uns an den Geruch des halbverdauten Speisebreis, der beim Erbrechen aus dem Magen hochgedrückt wird.

Wir können selbstverständlich weitere Verdauungsversuche im Reagenzglas ausführen. Auf einige sei nur kurz hingewiesen:

Der Stärkeabbau gelingt im Reagenzglas unter dem Einfluß von Mundspeichel auf dünnen Stärkekleister (37 °C, ½ bis 1 Stunde). Der entstandene Zucker kann mit Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn 10 ml Stärkekleister mit 5 ml Auszug der Bauchspeicheldrüse eines Rindes eine Viertelstunde im Wasserbad auf 40 °C erwärmt werden. Der Auszug wird hergestellt durch Verreiben einer Bauchspeicheldrüse mit etwas Propantriol.

Der Bauchspeicheldrüsenbrei eignet sich auch zum Studium der Fettverdauung. Wir müssen in ein Reagenzglas, das zur Hälfte mit frischer Vollmilch gefüllt ist, so lange 0,5%ige Sodalösung geben, bis die Lösung mit Phenolphthalein eine Rotfärbung ergibt. Wird nun Bauchspeicheldrüsenbrei zugesetzt und im Wasserbad auf 40 °C erwärmt, so verschwindet die Rotfärbung wieder. Es hat sich freie Fettsäure aus dem Fett der Vollmilch gebildet.

Mit käuflichem Labferment oder einem Streifen gereinigter Schleimhaut eines Kälbermagens gelingt es uns schließlich auch, aus roher Milch das Eiweiß Casein abzuscheiden. Dieses kann im »künstlichen Magen« mittels Pepsin weiter verdaut werden.

Hunderte von Reaktionen haben Chemiker und Biologen entwickelt, um die verschie-

denartigsten Stoffe im Organismus nachzuweisen. Eine von ihnen sei hier noch kurz beschrieben.

*Nachweis von Cholesterol im Eigelb.* Cholesterol kommt in allen Organen vor, vor allem aber im Gehirn, in der Galle und in den Eierstöcken. Es ist der wichtigste Stoff einer Gruppe vielringiger Alkohole, der Sterole, zu der auch einige Geschlechtshormone gehören. Außerdem ist Cholesterol der Träger des Ergosterols, der Vorstufe des Vitamins D. Man fand Cholesterol zuerst in Gallensteinen, dieser Umstand brachte ihm auch seinen Namen; Cholesterol heißt »feste Galle«. Später wurden dann auch pflanzliche Sterole entdeckt. Cholesterol, das bisher nur bei Wirbeltieren (auch beim Menschen) nachzuweisen war und deshalb als ein Merkmal für die Entwicklungshöhe der Lebewesen galt, konnte erstmalig von DDR-Wissenschaftlern in Bakterien festgestellt werden.

Aus Eigelb schütteln wir das Cholesterol mittels Ether aus. Weiterhin versetzen wir ½ ml Eisessig mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure, erhitzen die Mischung 1 Minute und kühlen sie anschließend gut. 1 bis 2 ml des Eiextraktes unterschichten wir in einem Reagenzglas vorsichtig mit der Ethansäure-Schwefelsäure-Mischung. Das Reagenzglas lassen wir ruhig stehen. Nach einigen Minuten haben sich verschiedenfarbige Zonen ausgebildet. Über der farblosen Säure sehen wir eine rote Schicht, dann folgt eine blaue. Darüber befindet sich der gelbliche Extrakt, der nach oben durch eine grüne Schicht begrenzt ist. Das Farbenspiel dieser »Liebermannschen Reaktion« wird uns besondere Freude bereiten.

Nach Salkowski kann Cholesterol nachgewiesen werden, wenn einige Milliliter des Extraktes mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (etwa 10%ig) versetzt werden. Der Extrakt zeigt grüne Fluoreszenz, während sich die Säure gelb bis kräftig rot färbt.

Eine ähnliche Farbreaktion erhält man beim Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn, nur läßt man hier in ein zur Hälfte mit Harn gefülltes Reagenzglas am Rande Salpetersäure eintropfen. Im unteren Teil des Glases bildet sich dann eine grüne Zone, die in ein Blau, Violett und Rot übergeht.

Das Vorhandensein von Gallenfarbstoff im Harn hat seine Ursache in krankhaften Zuständen der Leber. Im allgemeinen hat man ja beim Erkennen bestimmter Krankheitsformen des Organismus sichere Anhaltspunkte durch die Harn- und Stuhluntersuchung, denn Harn und andere Exkrete sind doch letztlich Endprodukte der Stoffwechselvorgänge im tierischen Organismus. Es sind Schlacken, für die der Organismus keine Verwendung mehr hat und die deshalb aus dem Stoffwechsel ausgeschaltet werden müssen. Wir wissen, daß diese Stoffe nicht wertlos sind, denn einmal ausgeschieden, sind sie schon wieder wichtige Glieder im Kreislauf der Stoffe in der Natur.

### 9.2.2. Die Pflanze als chemische Fabrik

Jeder Organismus vermehrt seine lebende Substanz, solange er sich entwickelt. Er benötigt Baustoffe und muß sie im Baustoffwechsel verarbeiten. Daneben braucht er ständig Betriebsstoffe. Aufnahme und Weiterverarbeitung der Bau- und Betriebsstoffe bezeichnen wir als Ernährung. Die Pflanze bezieht das wichtigste Element, den Kohlenstoff, durch ihre Blätter. Alle anderen Stoffe nimmt sie durch die Wurzelhaare mit der Bodenlösung auf. Nur in besonderen Fällen nimmt sie auch Wasser und darin gelöste Mineralsalze durch die Blätter auf. 170 Mrd. t Kohlenstoff werden jährlich von den grünen Pflanzen durch Assimilation in organische Verbindungen umgewandelt, je Hektar Erdoberfläche also 3 t. In 30 Jahren Assimilationstätigkeit wäre der Kohlendioxidvorrat der Luft erschöpft. Bedenken wir doch, daß 1 $m^2$ Blattfläche der Sonnenblume in einer Stunde das Kohlendioxid von 3 $m^3$ Luft verbraucht. Das sind 900 $cm^3$. Daraus entstehen ½ bis 1 g Traubenzucker.

Wir wissen heute, daß sich in den Chloroplasten der Pflanzenzelle die Bildung von Traubenzucker in zwei Teilreaktionen vollzieht, in einer Lichtreaktion (LR) und einer Dunkelreaktion (DR). Die für die Lichtreaktion erforderliche Energie beträgt 2872 kJ/mol (686 kcal/mol). Der Vorgang läßt sich mittels der folgenden Gleichungen wiedergeben:

LR $12\,H_2O \rightarrow 12[H_2] + 6\,O_2$

DR $6\,CO_2 + 12[H_2] \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O$

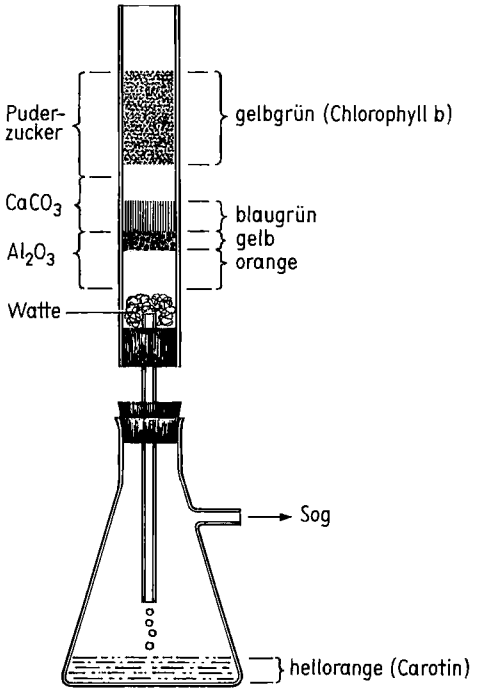
$$6CO_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2.$$

Nach dem griechischen Wort photos für Licht wird der Vorgang als Photosynthese bezeichnet, denn die Energie entstammt zumeist dem Sonnenlicht.

Diese Absorption der Lichtenergie und ihre Übertragung an die miteinander reagierenden Stoffe bewerkstelligt die Zelle mit Hilfe des Blattgrünfarbstoffes, des Chlorophylls. Es ist in Form mikroskopisch kleiner Farbstoffkörner in der Pflanzenzelle enthalten. Durch die Kornstruktur wird eine Oberflächenvergrößerung erreicht, die sich wiederum günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Die 180 g Chlorophyll einer über hundertjährigen Buche sind z. B. auf 50 Billionen Körner verteilt und haben eine Oberfläche von 18 000 bis 20 000 $m^2$. Die Oberfläche der 200 000 Blätter beträgt dagegen nur 1220 $m^2$.

Das Blattgrün ist ein Stoffgemisch. Wir wollen eine Methode kennenlernen, durch die wir die einzelnen Farbstoffe voneinander trennen können. Das von dem russischen Botaniker Tswett im Jahre 1906 vorgeschlagene Verfahren heißt Chromatographie. Es beruht auf der Fähigkeit pulverförmiger Stoffe, gelöste Farbstoffe verschieden stark festzuhalten, zu adsorbieren. Die Adsorptionsmittel dürfen selbstverständlich mit den Lösungsmitteln der Farbstoffe keinerlei Reaktionen eingehen und von ihnen auch nicht gelöst werden.

*Trennung der Blattgrünfarbstoffe durch Säulen- oder Adsorptionschromatographie.* Wir zerreiben 10g chlorophyllreiche Blätter (junge Brennesselblätter) mit Sand in einer Reibschale. Zur Abstumpfung der Pflanzensäure können wir eine Spatelspitze feingepulvertes Calciumcarbonat zusetzen. Den Brei übergießen wir in einem gut verschließbaren Gefäß mit einer Mischung von 45 ml Leichtbenzin (Gasolin), 5 ml Benzen und 15 ml Methanol (Feuergefahr!). An Stelle der Benzin-Benzen-Methanol-Mischung können wir auch 50 ml Propanon nehmen. Die Mischung bleibt mindestens eine Stunde im Dunkeln stehen, von Zeit zu Zeit schütteln wir sie um. Währenddessen können wir uns die Adsorptionssäule stopfen. Wir verwenden ein 18 bis




9.2. Trennung der Blattgrünfarbstoffe durch Säulen- oder Adsorptionschromatographie

20 cm langes Glasrohr von 8 bis 15 mm Durchmesser, das wir mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschließen. Eine Schicht Gaze und Watte über dem Stopfen soll das Durchfallen der feinpulvrigen Adsorptionsmittel verhindern, die wir nun mit einem Glas- oder Holzstab sehr fest eindrükken. Zuerst kommt eine 2 bis 3 cm hohe Schicht von frisch geglühtem Aluminiumoxid, dann 4 cm hoch feinpulvriges Calciumcarbonat (pulverisierter Marmor, im Porzellantiegel getrocknet) und schließlich 6 cm hoch pulverisierter trockener Puderzucker. Eine einfachere Säule enthält als unterste Schicht 3 cm hoch frischgeglühtes Aluminiumoxid und darüber, durch einen Wattepfropfen getrennt, 10 cm hoch ungeglühtes Aluminiumoxid. Eine Rohrfüllung, die nur aus Puderzucker besteht, liefert auch schon einigermaßen befriedigende Ergebnisse.

Nun trennen wir die Chlorophyllösung durch Filtrieren von den Zellresten und vom Sand. Sie sieht im durchscheinenden Licht smaragdgrün aus, im auffallenden fluores-

ziert sie prachtvoll rot. Aus der Lösung müssen wir noch das Methanol abtrennen. Beim Schütteln mit Wasser bilden sich zwei Schichten aus. Die Benzen-Benzin-Schicht kann von der farblosen Methanol-Wasser-Schicht im Scheidetrichter oder durch einfaches Absaugen mittels einer Pipette getrennt werden.

Das Adsorptionsrohr setzen wir nun auf eine Saugflasche auf, die wir an die Wasserstrahlluftpumpe anschließen, und saugen einige Milliliter Benzin hindurch. Anschließend wird bei gleichbleibendem Sog die Chlorophyllösung nachgegossen. Wir achten darauf, daß wir nicht zuviel Lösung hindurchsaugen und diese auch nicht zu konzentriert ist. Wir beobachten, daß sich in der Säule verschiedenfarbige Zonen ausbilden, während am Ende des Rohres eine gelbliche Lösung austritt. Anschließend werden nochmals 10 bis 15 ml Benzin-Benzen-Lösung (4 : 1) durchgesaugt. Die Farbzonen verbreitern sich dadurch. Dieser Vorgang wird als »Entwickeln« bezeichnet.

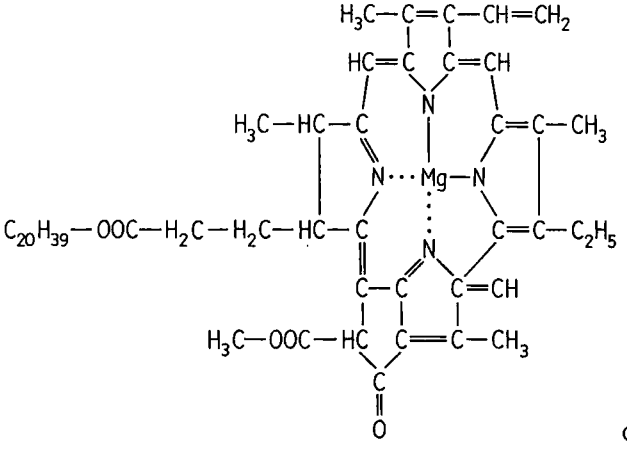
Wir erkennen nun in der Säule vier Zonen verschiedener Farbigkeit. Die obere, gelbgrüne Zone enthält das Chlorophyll b, die blaugrüne darunter das Chlorophyll a. Im Aluminiumoxid wurde das gelbe Xanthophyll und darunter das orangefarbige Carotin festgehalten. Carotin ist uns als Farbstoff aus den Wurzeln der Möhre bestens bekannt. Besteht die Adsorptionssäule nur aus Puderzucker, wird das Carotin nicht festgehalten, es tropft in die Saugflasche. Das kann uns übrigens bei der zuerst geschilderten Säule auch passieren. Wer die Säule mit einem Stab vorsichtig aus dem Glasrohr herausstößt, kann sie in die einzelnen Zonen trennen und aus diesen mit organischen Lösungsmitteln die verschiedenen Farbstoffe auswaschen.

Im Jahre 1944 entwickelten englische Chemiker eine einfachere chromatographische Methode. Sie gestattet zugleich den Nachweis geringster Substanzmengen. Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung auf einem Papierstreifen, auf dem man die Lösung entlangwandern läßt. Wir wollen uns auch ein solches »Papierchromatogramm« anfertigen.

*Trennung von Pflanzenfarbstoffen durch Papierchromatographie.* Zunächst stellen wir uns wieder eine Farbstofflösung her. Bei der Papierchromatographie kommen wir aber mit 10 bis 15 Tropfen Lösung aus. Es genügt also, zwei kleine Blätter zu zerreiben und mit 1 bis 2 ml Propanon (Aceton) auszuziehen.

Schwierigkeiten bereitet die Wahl des richtigen Adsorptionspapiers, denn gute Ergebnisse können nur bei Verwendung reinen Baumwollpapiers erzielt werden. Der VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag im Erzgebirge stellt Papiere her, die für die Chromatographie gut geeignet sind. Es handelt sich um die Sorten WF 1 — schnellaufend — und WF 14 — mittelschnellaufend —. Wer keins von beiden erhalten kann, muß sich mit einem guten Filterpapier behelfen.

Von den bekannten papierchromatographischen Verfahren — aufsteigend, absteigend, Rundfilterverfahren — möchten wir nur das aufsteigende Verfahren der Keilstreifen-



Chlorophyll a

papierchromatographie besprechen. Wir schneiden 1 cm breite Papierstreifen, die sich an einem Ende verjüngen und in eine Zunge auslaufen. Über der keilartigen Verjüngung markieren wir uns mit Bleistift einen Startpunkt. Dort tropfen wir mehrfach hintereinander unseren Rohchlorophyllextrakt auf, lassen aber jeden Tropfen einzeln eintrocknen und achten darauf, daß der Startfleck nicht zu groß wird. Zum Tropfen verwenden wir deshalb eine Pipette mit fein ausgezogener Spitze. Das Trocknen der Streifen kann auf einer angewärmten Metall- oder Asbestplatte bzw. im Trockenschrank erfolgen. Wir müssen so lange auftropfen, bis an der Startstelle ein kräftig grüner Fleck entstanden ist. Den Papierstreifen hängen wir in einem Reagenzglas so auf, daß die Zunge 1 cm tief in das im Glas befindliche Lösungsmittel (Petrolether, Methylbenzen, Benzin) eintaucht. Das durch Kapillarwirkung im Papier aufsteigende Lösungsmittel nimmt die Farbstoffe mit. Diese laufen verschieden rasch durch das Papier hindurch. Am langsamsten wandert das gelbgrüne Chlorophyll b, rascher das Xanthophyll und noch schneller das blaugrüne Chlorophyll a. Mit der Lösungsmittelfront bewegt sich das gelbe bis orangefarbige Carotin. Die Versuchsdauer beträgt 2 bis 3 Stunden.

Sehr schöne Ergebnisse erhalten wir auch bei der Untersuchung von Extrakten nichtgrüner Blätter (Rotkraut, Rotbuche). Das Auftreten grüner und gelber Flecke im Chromatogramm zeigt uns, daß das Chlorophyll nur durch kräftige rote oder violette Farbstoffe, die zur Gruppe der Anthocyane gehören, überdeckt war. In den Blüten von Kornblumen sind das violette Cyanidin und das rote Pelargonin enthalten. Beide sind Farbstoffe der Anthocyangruppe. Zu ihrer Trennung werden die Blüten mit Ethanol ausgezogen und die auf Papier eingetrockneten Farbstoffe mit 2N Salzsäure chromatographiert.

Das Chlorophyll wird in der Pflanze unter dem Einfluß von Licht aus einer farblosen Vorstufe gebildet. Für seinen Aufbau ist Eisen unbedingt notwendig, obwohl Eisenatome im Chlorophyllmolekül nicht enthalten sind. Durch jahrelange Arbeit einer Reihe von Forschern, unter denen besonders Willstätter und Fischer hervorzuheben sind, wurde die Molekülstruktur des Chlorophylls aufgeklärt. Wir finden die Formel auf Seite 262.

Die Richtigkeit der Formel wurde dadurch bestätigt, daß es den Münchner Chemikern Dr. Strell und Dr. Kalojanoff 1960 gelang, Chlorophyll zu synthetisieren.

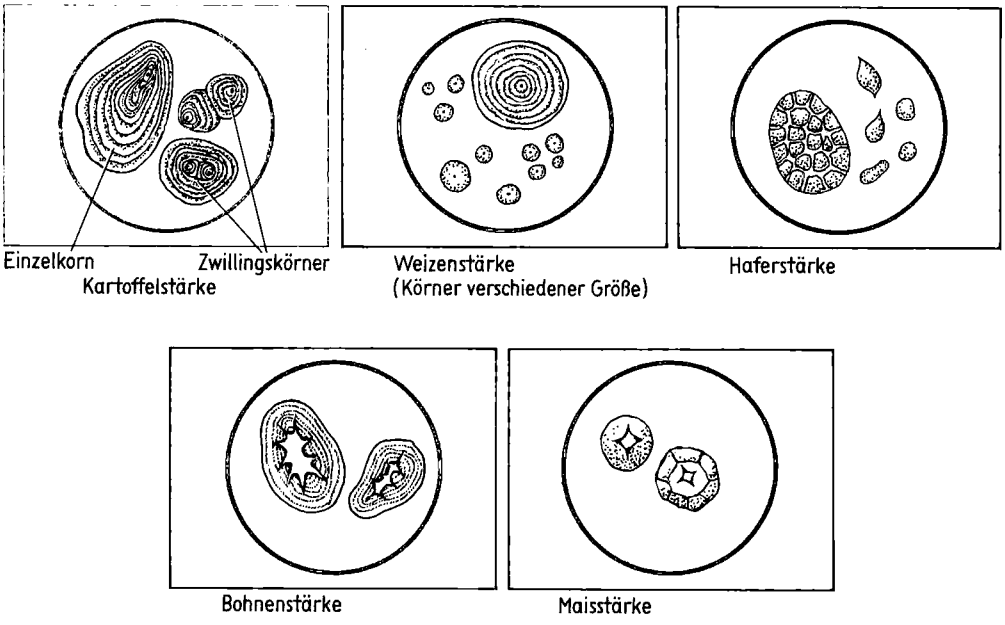
Bei der Lösung der Frage nach dem Ablauf der Photosynthese griffen die Wissenschaftler zur Methode der markierten Atome. Sie ließen Grünalgen in einer Atmosphäre assimilieren, die Kohlendioxid mit dem radioaktiven Kohlenstoffisotop $^{14}C$ enthielt. Die Pflanzen wurden kurzzeitig belichtet, dann aber sofort abgetötet. Es zeigte sich, daß bereits nach $\frac{1}{2}$ Sekunde Belichtungszeit in den Pflanzen Glycerolphosphorsäure vorhanden war. Sie enthielt $^{14}C$-Atome und dürfte somit als eines der ersten Assimilationsprodukte anzusehen sein.

*Stärke in Blättern und in Margarine.* Am Schluß unseres bescheidenen Streifzuges durch die chemische Fabrik »Pflanze« wollen wir uns mit dem wichtigen Assimilationsprodukt Stärke beschäftigen. Nachdem photosynthetisch Glucose entstanden ist, vollzieht sich in den Blättern die Stärkebildung. Dabei sind Stärkesynthetasen im Spiel, das sind Fermente, die sich zunächst mit Glucosemolekülen koppeln und dann deren Vereinigung zum Makromolekül der Stärke bewirken:

$$n\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow [C_6H_{10}O_5]_n + n\ H_2O$$

Diese Assimilationsstärke bildet kleine Körnchen, die in den Chloroplasten zarter Moos- oder Farnblätter unter dem Mikroskop bei 350facher Vergrößerung gut zu erkennen sind. In den Speicherorganen bilden die Pflanzen Stärkekörner, deren Form für die einzelnen Pflanzenarten charakteristisch ist.

Der Lebensmittelchemiker muß in der Lage sein, durch mikroskopische Mehluntersuchung auf die Art des verwendeten Getreides zu schließen. Die Untersuchung, die in den Instituten meist mit Polarisationsmikroskopen durchgeführt wird, bringt ihn gleichzeitig auf die Spur von Mehlfälschern. Es ist vorgekommen, daß hochwertige Mehlsorten durch Mischen mit Mehl aus anderen, weniger wertvollen Getreidearten gestreckt wurden. Ja, selbst Gipspulver ist früher zuweilen von betrügerischen Händlern unter das Mehl gemischt worden.




9.1. Stärkekörner unter dem Mikroskop

Wir besorgen uns stärkehaltige Samen verschiedener Pflanzenarten, halbieren sie und schaben mit einem scharfen Messer wenig von dem Inhalt auf den Objektträger. Dann geben wir jeweils einen Tropfen Wasser zu und verteilen die Aufschlämmung durch Ausstreichen mit einem zweiten Objektträger. Bei der Untersuchung von Kartoffelstärke brauchen wir nur einmal kurz mit einer frischen Schnittfläche über den Objektträger zu fahren. Durch vorsichtige Veränderung der Feineinstellung können wir bei Kartoffelstärke besonders gut die verschieden stark lichtbrechenden Schichten der Körner erkennen.

Stärke ergibt mit Iodlösungen eine Blaufärbung. Durch diese Iod-Stärke-Reaktion gelang es verschiedentlich, Butterfälscher zu entlarven, die mit Margarine gestreckte Butter verkauft hatten. Es wurde nämlich gesetzlich vorgeschrieben, daß Margarine einen Zusatz von Sesamöl enthalten muß. Dieses gibt mit Salzsäure und Furfurol eine Rotfärbung. Seit 1915 darf an Stelle von Sesamöl auch Kartoffelstärke verwendet werden. Die im Handel befindliche Margarine enthält davon 0,2%.

*Nachweis von Stärke in Margarine.* Wir schmelzen über kleiner Flamme oder im Wasserbad etwas Margarine. Die wäßrige Schicht, die sich unter dem Fett gebildet hat, saugen wir mit einer Pipette ab und kochen sie in einem Reagenzglas mit der gleichen Menge Wasser auf. Dann lassen wir abkühlen und geben 2 Tropfen Iodlösung dazu. Die Flüssigkeit färbt sich blau.

Die Iodreaktion soll uns auch zum Nachweis von Stärke im lebenden Blatt dienen.

*Nachweis von Stärke in einem Fliederblatt.* Wir wollen demonstrieren, daß sich Glucose und daraus entstehende Stärke nur bei Einwirkung von Sonnenlicht auf Blättern bilden kann. Ein oder mehrere Fliederblätter oder auch Blätter anderer Sträucher oder Kräuter (probieren!) bedecken wir am Abend mit etwa 1 bis 2 cm breiten Streifen von Aluminiumfolie oder anderem lichtundurchlässigem Material. In einige der Streifen können wir auch Löcher einstanzen bzw. Buchstaben herausschneiden. Die Streifen haltern wir mit Büroklammern. Nachdem die Blätter mehrere Stunden einer kräftigen Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, schneiden wir sie am folgenden Tag ab.

Wir entziehen ihnen zunächst das Chlorophyll, indem wir sie in heißen Brennspiritus

legen und etwa 2 bis 3 Stunden darin belassen. Danach übertragen wir die Blätter in eine Iodlösung. Wir beobachten eine Blaufärbung an den Stellen, die dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Dem Prager Botaniker Molisch gelang es, auf diese Weise sein Bild auf ein Blatt von Kapuzinerkresse zu bringen. Er hatte das Blatt durch Verdunklung entstärkt und anschließend über dem Blatt das photographische Negativ befestigt. Nachdem es – wie oben beschrieben – in Alkohol gebleicht worden war, erfolgte in einer Lösung von Iod in Kaliumiodid die Entwicklung.

## 9.3. Der Agronom als Chemiker

Der berühmte französische Physiker Frédéric Joliot-Curie hat einmal errechnet, daß die Energie, die während des letzten Weltkrieges in einem Monat für Zwecke der Zerstörung aufgewendet wurde, ausgereicht hätte, um die ganze Sahara zu bewässern: 6 000 000 km² Sandwüsten, Dünen und Geröllfelder, etwa zwanzigmal größer als Italien. –

Brauchen die Menschen diese Flächen?

Im Jahre 1917 lebten 1,7 Mrd. Menschen auf der Erde, gegenwärtig sind es etwa 4,5 Mrd. Bis zum Jahre 2000 wird sich die Zahl weiter erhöhen.

Auch heute gibt es noch Millionen Hungernder auf der Erde, überwiegend in den Ländern Afrikas, Asiens und Lateinamerikas. Bei Ausnutzung aller gegebenen Möglichkeiten könnten aber 12 bis 15 Mrd. Menschen auf der Erde ernährt werden. Viel ist noch zu tun!

So werden, im Weltmaßstab gesehen, noch 35% der Ernten durch Unkraut, Schädlinge und Krankheiten vernichtet.

Doch die Wissenschaft wird auch diese Probleme lösen, wird Brot für neue Millionen schaffen. An erster Stelle hilft hier die Chemie. 13% der chemischen Produktion der DDR werden der Landwirtschaft zur Verfügung gestellt. So ist es zu erklären, daß nahezu die Hälfte des Ertragszuwachses der Landwirtschaft unserer Republik auf dem Einsatz von Düngemitteln und Pflanzenschutzmitteln beruht.

Synthetische Nahrungsmittel werden in der Zukunft mehr und mehr helfen müssen, vor allem den Eiweißbedarf der Menschen zu decken. Wie aus einer Statistik der UNO hervorgeht, können 2 Mrd. Menschen in Asien und Afrika ihren Bedarf an tierischem Eiweiß nur zu $\frac{1}{3}$ decken. Andererseits wäre es möglich, so meint der sowjetische Wissenschaftler Shaworonkow, 134 Mrd. Menschen zu ernähren, wenn alle Substanzen grüner Pflanzen genutzt würden.

### 9.3.1. Auf Liebigs Spuren

1825 brachte zum erstenmal ein Schiff eine Ladung Chilesalpeter nach Hamburg. Die Ladung wurde über Bord geworfen, denn niemand wußte damit etwas anzufangen.

Zur gleichen Zeit fehlte es nicht an Versuchen, die Ertragsfähigkeit des Bodens zu erhöhen. Schon bald hatte man erkannt, daß man es mit Stalldung, Jauche und Kompost allein nicht mehr schaffen konnte. Die regelmäßige Gründüngung setzte eine Dreifelderwirtschaft voraus, aber gerade davon wollte man abgehen. Das »Mergeln« des Bodens, wie man das Aufbringen von Sand-, Lehm- oder Tonmergel nannte, brachte nur anfangs Erfolge. Wenn die Böden »ausgemergelt« waren, gingen die Erträge schnell zurück. »Kalk macht reiche Väter, aber arme Söhne«, sagte man damals. Kalk allein tut es nicht, folglich mußten andere Stoffe auf die Felder. Was wurde nicht alles vorgeschlagen: allerlei pflanzliche und tierische Abfälle, zerkleinerte Lumpen, Lederreste, zermahlene Federn, ja, von einer Seite kam sogar der Vorschlag, künftig die Toten auf den Feldern zu begraben.

Allen Urhebern dieser Gedanken fehlten die Kenntnisse darüber, was die Pflanzen denn eigentlich zu ihrem Wachstum brauchen. Das setzte aber eine systematische Beschäftigung mit den Organismen und ihrer Umwelt voraus, mit dem Boden, in dem sie leben, mit der Luft, in der sie »atmen«. Ja, atmen. Das war etwas völlig Neues, was der Holländer Ingenhousz und die Schweizer Sennebier und Saussure fanden. Pflanzen atmen Kohlendioxid aus der Luft. Aus dem Boden nehmen sie Wasser – oder gar noch

mehr? Sind im Wasser vielleicht Stoffe gelöst, die mit ihm in die Pflanzen wandern? Auf diese Frage wurde schon wenig später eine Antwort gefunden. Justus von Liebig schrieb als zwanzigjähriger Student in Paris eine Abhandlung über das Verhältnis der Mineralchemie zur Pflanzenchemie. Damit erwarb er an der Universität Erlangen die Doktorwürde. Liebig war es, der aus der alten Naturphilosophie eine systematische chemische Lehre und Forschung entwickelte. In seinem Laboratorium in Gießen wurde eine neue Methode der Elementaranalyse gefunden, mit deren Hilfe man die Zusammensetzung organischer Verbindungen ermitteln kann. So wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in jeder Pflanze nachgewiesen. Als Liebig die Pflanzenaschen analysierte, fand er darin Verbindungen weiterer Elemente, unter ihnen Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphor, Schwefel, Eisen und Silicium. Sie konnten nur aus dem Boden stammen. Bodenanalysen bestätigten ihr Vorhandensein.

Nun setzte Liebig Stein auf Stein: Die Pflanzen entziehen dem Boden ständig mineralische Stoffe — der Mensch schafft die Pflanzen vom Acker fort — der Boden verarmt an Mineralien — die Erträge sinken. »In seinen Feldfrüchten verkauft der Bauer sein Feld.« Der Chemiker aber soll dem Bauer sein Feld zurückgeben, er soll ihm die mineralischen Nährstoffe liefern, die mit den Früchten weggetragen werden. Durch eine künstliche Düngung soll der Nährstoffentzug durch eine gleichgroße Nährstoffzufuhr ausgeglichen werden.

Im Vordergrund stehen die Elemente Kalium, Phosphor, Calcium und, wie Liebig erst später erkannte, auch der Stickstoff, denn daran verarmt der Boden am meisten. Die »Agrikulturchemie«, wie der Kurztitel des 1840 erschienenen Buches »Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie« heißt, leitete eine neue Epoche in der Landwirtschaft ein.

Wieviel Mineraldünger auf den Acker gebracht werden muß, das konnte Liebig freilich noch nicht sagen. Wir wissen, daß das von vielen Faktoren abhängt. Ein wichtiges Gesetz konnte er aber der Mineraldüngung voranstellen, das »Gesetz vom Minimum«. Es besagt, daß jeder Nährstoff in ausreichender Menge vorhanden sein muß. Fehlt auch nur ein Nährstoff, oder ist er in nicht genügender Menge vorhanden, so kann der Mangel nicht durch einen Überschuß an anderen Nährstoffen ausgeglichen werden. Deshalb auch »Gesetz vom Minimum«, da die Größe des Ertrages von dem Nährstoff abhängt, der in geringsten Mengen, im Minimum, vorliegt.

Aus der Praxis war die Theorie entstanden, jetzt galt es, ihre Richtigkeit in der Praxis zu bestätigen. Liebigs »Patentdünger«, eine Mischung aus Kali und Phosphorsäure, wurde erstmals in England hergestellt und angewendet. Die Erfolge blieben aus, denn Liebig hatte den Stickstoff in seinem Dünger nicht mit aufgenommen. Er war der Ansicht, daß die Pflanze diesen Stoff der Luft entnehmen könne. Schließlich brachten ihm eigene Versuche auf einem Stück Land, das er in Gießen erworben hatte, restlose Klarheit. Liebig korrigierte seine alte Ansicht über die Rolle des Stickstoffs. Schon die ersten Versuche brachten Erfolg. Die Agrikulturchemie hatte den ersten großen Sieg errungen. Die Ernteerträge stiegen jetzt schneller als die Bevölkerungszahl. Eine gewaltige neue Industrie entstand, die Düngemittelindustrie, und zur Zeit werden in der DDR jährlich etwa 10 Mill. t Düngemittel in den Boden gebracht.

### 9.3.2. Analyse der Düngemittel

Wer in einem Fremdwörterbuch das griechische Wort »Analysis« nachschlägt, der findet es übersetzt und erklärt mit »Auflösung, Zergliederung, Zerlegen eines Körpers in seine einzelnen Stoffe«.

Jeder, der in die Chemie oder in ihr verwandte Wissenschaften eindringen will, muß mit den Methoden der chemischen Analytik vertraut sein und muß sich Fertigkeiten im analytischen Arbeiten erwerben. Die chemische Analytik ist ein äußerst umfangreiches Arbeitsgebiet, eine Fülle von Literatur existiert darüber. Wir wollen uns hier darauf beschränken, einige der Reaktionen in Erinnerung zu bringen, die einerseits für das Erkennen der Düngemittel und andererseits auch für den Ionennachweis in Bodenauszügen von Bedeutung sind.

Tabelle 9
Überblick über Nachweisreaktionen der Düngemittelionen
1. Kationen

| Ion | Dünger | Vorprobe | Reagens | Beobachtung |
|---|---|---|---|---|
| $Na^+$ | Emgekali<br>Kaliammonsalpeter | Flammenfärbung (FF): gelb | | |
| $K^+$ | Kainit, Wolfener Spezialdünger, Schlempekaliphosphat<br>Kalidüngesalze<br>Kamex, Reformkali<br>schwefelsaures Kali<br>Kaliammonsalpeter<br>Pikaphos | FF: violett (durch Cobaltglas beobachten) | *Perchlorsäure* (Gift II)<br>2 ml der Lösung<br>+ 10 Tropfen HCl (10%ig)<br>+ 10 . . . 15 Tropfen Perchlorsäure | ↓ weiß, feinkristallin (Mikroskop: rhomb. Prismen)<br>$K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4$ |
| $Ca^{2+}$ | Branntkalk<br>Kalkammonsalpeter<br>Kaliammonsalpeter<br>Kalkstickstoff<br>Superphosphat<br>Mg-Phosphat<br>Schlempekaliphosphat<br>Thomasphosphat<br>Kamex, kohlens. Kalk | FF: ziegelrot | *Ammoniumoxalat* (Gift II)<br>2 ml Lösung<br>+ 10 Tropfen Ethansäure (5%ig)<br>+ 10 . . . 15 Tropfen Ammoniumoxalatlösung | ↓ weiß, kristallin<br>$Ca^{2+} + 2(COO)^- \rightarrow Ca(COO)_2$ |
| $Mg^{2+}$ | Mg-Phosphat<br>Schlempekaliphosphat<br>Thomasphosphat<br>Kamex<br>Emgekali<br>kohlens. Kalk<br>Branntkalk<br>Reformkali<br>Wolfener Spezialdünger | | *Ammoniumhydrogenphosphatlösung* (10%ig)<br>2 ml Lösung<br>+ 10 Tropfen HCl (5%ig)<br>+ 10 Tropfen Ammoniumhydrogenphosphatlösung<br>+ 10 Tropfen $NH_3$-Lösung (10%ig vorsichtig erwärmen | ↓ weiß, kristallin (Mikroskop: sternförm. u. scherenförm. Kristalle)<br>$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ + OH^- + 5\,H_2O \rightarrow Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O$ |
| $NH_4^+$ | schwefels. Ammoniak<br>Ammonsulfatsalpeter<br>Kalkammonsalpeter<br>Kaliammonsalpeter<br>Pikaphos<br>Wolfener Spezialdünger<br>Volldünger | Erhitzen im Glühröhrchen: Sublimation | *NaOH od. KOH, konz.*<br>100 mg Substanz auf Uhrglas geben<br>+ 3 Tropfen NaOH<br>zweites Uhrglas daraufdecken, auf dessen Innen- und Außenseite je 1 Streifen feuchtes rotes Lackmuspapier angeklebt ist | Blaufärbung des Lackmuspapieres im Inneren des Deckuhrglases<br>$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ |

Der analytisch arbeitende Chemiker nutzt solche Reaktionen vorwiegend, wenn Lösungen des zu untersuchenden Stoffes mit bestimmten Chemikalien (Nachweismitteln, Reagenzien) Niederschläge ergeben. Kristalline Niederschläge lassen sich mikroskopisch untersuchen. Manchmal treten Farbänderungen auf, oder es entweichen Gase. Vielfach geben uns die Vorproben, die mit der Festsubstanz ausgeführt werden, erste Hinweise

Tabelle 10: Überblick über Nachweisreaktionen der Düngemittel
2. Anionen

| Ion | Dünger | Reagens | Durchführung | Beobachtung |
|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | Kaliammonsalpeter<br>Kainit, Kalidüngesalz<br>Kamex, Emgekali,<br>Reformkali<br>Pikaphos, Volldünger<br>Ekaphos,<br>Wolfener Spezialdünger | Silbernitrat-lösung (1%ig) | 2 ml Lösung<br>+ 5 Tropfen $HNO_3$ (10%ig)<br>+ 5 Tropfen Sibernitrat-lösung | ↓ weiß<br>$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$ |
| $NO_3^-$ | Ammonsulfatsalpeter<br>Kalkammonsalpeter<br>Kaliammonsalpeter<br>Natronsalpeter<br>Pikaphos, Volldünger<br>Ekaphos,<br>Wolfener Spezialdünger | Eisen (II)-sulfatlösung (konz.)<br>$H_2SO_4$ (konz.) | a) 2 ml Lösung<br>+ 6 Tropfen $FeSO_4$-Lösgn.<br>+ 4 Tropfen $H_2SO_4$ (10%ig)<br>b) danach<br>0,5 ml $H_2SO_4$ (konz.) mittels Pipette unterschichten | 2 Phasen,<br>an Grenzfläche brauner Ring<br>von $[Fe(NO)]SO_4$<br>Nitroso-eisen(II)-sulfat |
| $SO_4^{2-}$ | schwefels. Ammoniak<br>Ammonsulfatsalpeter<br>Mg-Phosphat, Kamex<br>Kainit, Emgekali<br>Kalidüngesalz, Reformkali, schwefelsaures Kali | Bariumchloridlösung (10%ig)<br>Gift! | 2 ml Lösung<br>+ 8 Tropfen HCl (10%ig)<br>+ 5 Tropfen $BaCl_2$-Lösung | ↓ weiß, feinkristallin<br>$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4$ |
| $CO_3^{2-}$ | Kaliammonsalpeter<br>kohlensaurer Kalk<br>Mischkalk | HCl (10%ig)<br>Kalkwasser | a) Spatelspitze Dünger<br>+ 5 Tropfen HCl (10%ig)<br>b) Gas über Lösung mit Pipette absaugen<br>c) Gas in Kalkwasser drücken | a) Aufbrausen<br>$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$<br>c) ↓ weiß<br>$CO_2 + Ca^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ |
| $PO_4^{3-}$ | Superphosphat<br>Mg-Phosphat<br>Alkali-Sinterphosphat<br>Rhenania-Phosphat<br>Schlempekaliphosphat<br>Thomasphosphat<br>Pikaphos, Ekaphos<br>Volldünger<br>Wolfener Spezialdünger | Ammonium-molybdat | I)<br>a) 2 ml Lösung<br>+ 5 Tropfen $HNO_3$ (10%ig)<br>b) Spatelspitze Ammoniummolybdat in 15 Tropfen Wasser lösen<br>+ $HNO_3$ (konz.) bis weißer Niederschlag gelöst<br>a und b zusammengießen<br>evtl. bis 50 °C erwärmen | ↓ gelb<br>$(NH_4)_3[PO_4(Mo_3O_9)_4]$<br>Ammoniumphosphor-molybdat |
| | | Magnesia-mixtur ($MgCl_2$ u. $NH_4Cl$ in $H_2O$ lösen, $NH_3$-Lösung zutropfen, bis basisch) | 2 ml Lösung<br>+ 2 ml Magnesiamixtur<br>leicht erwärmen | ↓ weiß, kristallin<br>(siehe $Mg^{2+}$) |

auf das Vorhandensein bestimmter Ionen. Zu den Vorproben gehören z. B. die Flammenfärbung oder das Erhitzen im Glührörchen (s. Kap. 5.1.).

Die Ionennachweise führen wir meist in wäßriger Lösung durch. Viele Düngemittel sind gut wasserlöslich. Sollte Wasser als Lösungsmittel versagen, probieren wir es mit Säuren in folgender Reihenfolge:

HCl, verd.; HCl, konz.; $HNO_3$, verd.; $HNO_3$, konz.; Königswasser (3 Teile HCl, konz., u. 1 Teil $HNO_3$, konz.).

Die Lösungen, die wir erhalten, sind natürlich dann mit den Anionen ($Cl^-$, $NO_3^-$) des Lösungsmittels angereichert und eignen sich nur zu den Kationennachweisen. Für die Anionenanalyse nehmen wir die wäßrige Lösung oder bereiten uns bei wasserunlöslichen Substanzen einen Sodaauszug. Den Sodaauszug erhalten wir, wenn wir etwa ½ g der gut pulverisierten Substanz zu 25 ml verdünnter Sodalösung — 2 g analysenreine Kristallsoda in 25 ml destilliertem Wasser — geben und 10 Minuten über kleiner Flamme kochen. Die Verdampfungsverluste müssen durch Zugießen von Wasser ersetzt werden. Der unlösliche Rückstand wird durch Filtrieren von dem Auszug getrennt. Wir kommen selbstverständlich auch mit wesentlich geringeren Substanzmengen aus. Das sollten wir uns überhaupt zum Prinzip bei den Einzelreaktionen machen; dort genügen oft schon einige Tropfen. Es empfiehlt sich dann allerdings die Verwendung der kleineren und zugleich billigeren Halbmikroreagenzgläser.

### 9.3.3. Chemie hilft der Landwirtschaft

Heute fahren Großflächen-Düngerstreuer über die Felder unserer Republik. Spezialflugzeuge der Interflug versorgen jährlich mehr als 4,2 Mill. ha Ackerfläche. Jede Mark, die wir für die Entwicklung und Bereitstellung von Pflanzenschutzmitteln ausgeben, bringt uns 8 Mark Gewinn in der Landwirtschaft. Die Chemie ist zur Produktivkraft im landwirtschaftlichen Bereich geworden, denn sie wirkt in vierfacher Beziehung:

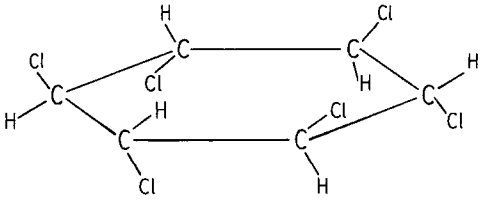
— sie erhält die Bodenfruchtbarkeit und erhöht sie sogar,
— sie trägt dazu bei, daß pflanzliche und tierische Produkte in größerer Menge und Qualität bereitgestellt werden,
— sie schützt Pflanzen und Tiere vor Schädlingen und
— durch den Einsatz chemischer Mittel kann die Arbeitsproduktivität erheblich gesteigert werden.

Trotz alledem können wir nicht verhindern, daß, bedingt durch Unkraut und Schädlinge, in unserer Republik nur 80% der höchstmöglichen Hektarerträge erreicht werden. Während man früher das Unkraut vorwiegend durch Bodenbearbeitung beseitigen mußte, haben sich in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr die chemischen Bekämpfungsmethoden durchgesetzt. Hederich-Kainit und Kalkstickstoff sind die ältesten dieser Mittel. Die Liste der Pflanzenschutzmittel ist in den letzten Jahren um Dutzende von Verbindungen erweitert worden. Pflanzenschutzmittel werden meist nach ihrem Verwendungszweck eingeteilt. So unterscheiden wir Herbizide (gegen Unkraut), Fungizide (gegen parasitische Pilze), Insektizide (gegen Schadinsekten), Akarizide (gegen Milben und deren Brut), Nematizide (gegen Fadenwürmer), Ovizide (gegen Insekteneier) und Rodentizide (gegen Nagetiere). Hunderte von Handelsnamen, hinter denen komplizierte chemische Verbindungen versteckt sind, müßten hier genannt werden. Einige sind uns geläufig, wie Mux, Tinox, Wofatox, Bi 58 EC (Dimethoat), W 6685 (ein Maisunkrautbekämpfungsmittel) und HCH (ein Insektizid). Die volkseigenen Betriebe Chemiekombinat Bitterfeld, Berlin-Chemie, Fahlberg-List Magdeburg, Fettchemie Karl-Marx-Stadt und Leuna-Werke »Walter Ulbricht« sind bekannte Hersteller von Pflanzenschutzmitteln. Eine verhältnismäßig einfache Herstellungsmethode wollen wir im folgenden Versuch studieren.

*Wir stellen ein Insektizid her.* Durch seine Doppelbindungen ist Benzen in der Lage, Chlor zu addieren. Dabei können nacheinander bis zu 6 Chloratome an das Benzenmolekül angelagert werden. So entsteht das Benzenhexachlorid, auch Hexachlorcyclohexan (HCH) genannt.

$$C_6H_6 + 6\,Cl \rightarrow \underset{\substack{\text{Benzenhexachlorid}\\ \text{Hexachlorcyclohexan}}}{C_6H_6Cl_6}$$

Beim Benzenmolekül liegen die Kohlenstoffatome, die den Ring bilden, in einer Ebene. Oberhalb oder unterhalb dieser Ebene sind die Bindungen zum Wasserstoff bzw. zum Chlor gerichtet. Daraus ergeben sich neun verschiedene Möglichkeiten der räumlichen Anordnung (cis-trans-Isomere). Beim Benzenhexachlorid konnten bislang sieben rein dargestellt und gründlich untersucht werden. Das Bedeutendste ist das sogenannte γ-Isomere. Es wird deshalb auch Gammexan (Lindan) genannt. Bei diesem Isomeren liegen die H-Atome und die Cl-Atome jeweils wechselnd oberhalb und unterhalb der Ringebene.



γ-Hexachlorcyclohexan (Gammexan)

Gammexan stellt eine feste, farblose Substanz dar, die bei einer Temperatur von 112 °C schmilzt. Es gilt als ein sehr wirksames Fraß- und Kontaktinsektizid. Einmal in den Insektenkörper eingedrungen, lähmt es das Nervensystem.

Zu seiner Herstellung muß man einen Chlorgasstrom durch Benzen leiten. Da aber im Chlorgas die Moleküle des Dichlors ($Cl_2$) nicht reaktionsfähig sind, müssen sie durch Energiezufuhr in die äußerst reaktionsfähigen Chloratome gespalten werden. Diese Spaltung muß an der Stelle erfolgen, an der sich die Benzenmoleküle befinden, damit beide Partner sofort reagieren können. Die Apparatur muß deshalb im Sonnenlicht stehen. An trüben Tagen können wir auch eine UV-Lampe oder eine Glühlampe von mindestens 200 Watt mit Reflektor verwenden.

Der Versuch muß unbedingt im Freien ausgeführt werden, weil erhebliche Chlormengen freiwerden. Das Chlorgas erzeugen wir aus Kaliumpermanganat durch Zutropfen von Salzsäure (s. »Experimente mit Chlor«). Die Chloraddition führen wir in einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz durch. Wir versehen das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Stopfen. Durch die Bohrung führen wir das Gaseinleitungsrohr bis fast zum Boden des Reagenzglases. An das seitliche Ansatzrohr schließen wir einen Rückflußkühler an (s. Abb.). Er hält verdunstetes Benzen zurück. Das Reaktionsgefäß kühlen wir mit kaltem Wasser. Dadurch erreichen wir, daß die Temperatur anfangs nicht zu schnell steigt und später nicht höher als 50 bis 60 °C liegt. (Benzen siedet bei 80,5 °C).

Nach 15 bis 20 Minuten sind an dem Gaseinleitungsrohr die ersten Kristalle zu sehen. Wenn sich eine größere Kristallmenge gebildet hat, brechen wir den Versuch ab. Wir trennen die Hexachlorcyclohexankristalle durch Filtration von dem restlichen Benzen ab und lassen sie auf dem Filterpapier trocknen.

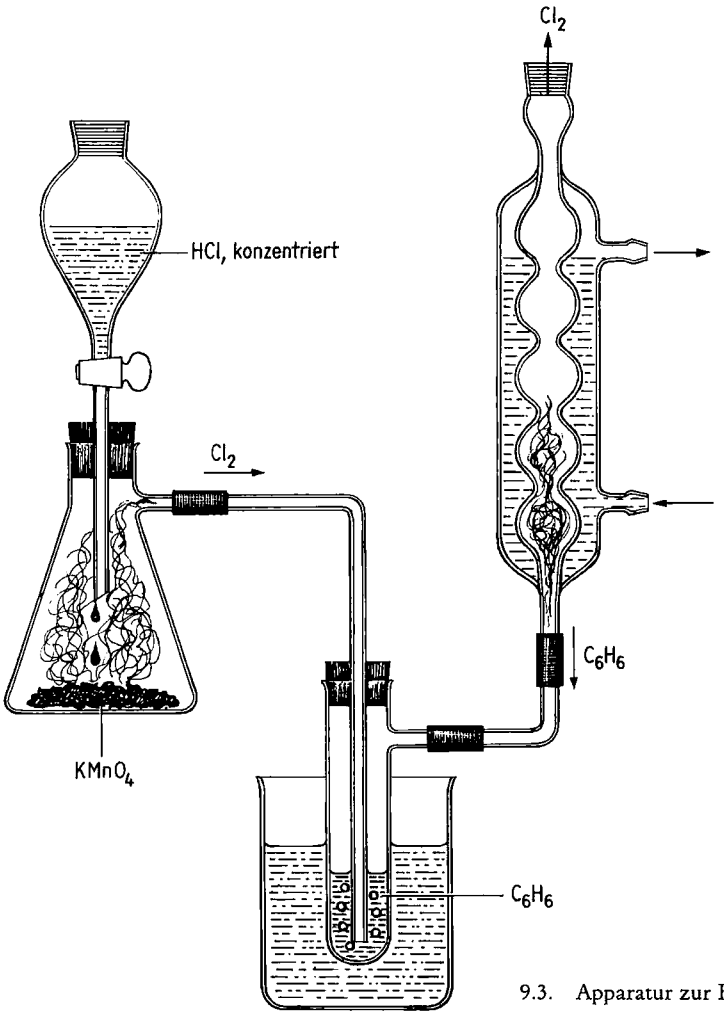
Unser Produkt stellt, wie wir bereits erwähnten, ein Isomerengemisch dar, in dem 10 bis 15% des Gammexans enthalten sind. Die Abtrennung des Gammexans ist nicht einfach. Sie erfolgt durch fraktionierte Kristallisation unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel.

Wir lösen unser Produkt in Ethanol, Benzen, Tetrachlormethan oder Xylol (Dimethylbenzen). Mit dieser Lösung tränken wir einen Streifen Filterpapier, den wir dann in ein Glas hängen, in das wir mehrere Fliegen eingesperrt haben. Wenige Minuten, nachdem die erste Fliege das Giftpapier berührt hat, wissen wir, ob wir erfolgreich gearbeitet haben.

Düngemittel und Präparate zur Schädlingsbekämpfung haben eine gewaltige Steigerung der landwirtschaftlichen Produktion und eine Verringerung der Verluste bewirkt. Sie sind ein überzeugender Beweis, daß die Arbeitsergebnisse der Chemiker für die Landwirtschaft unentbehrlich und hilfreich sind. In den letzten Jahren wurden zahlreiche weitere Präparate entwickelt, die den Werktätigen unserer landwirtschaftlichen Produktionsgenossenschaften bei der fortschrittlichen Agrikultur eine wertvolle Unterstützung bedeuten. Hier nur einige Beispiele.

Antibiotika schützen die Jungtiere vor Infektion und helfen bei der Erfüllung der Aufzuchtpläne. Manche dieser Präparate enthalten überdies wachstumsfördernde Vitamine.

Durch Vergärung von Sulfitablaugen der Papier- und Zellstoffindustrie gewinnt man




9.3. Apparatur zur Herstellung eines Insektizids

bedeutende Mengen an Hefe mit einem hohen Eiweiß- und Vitamingehalt. Gemeinsame Forschungs- und Entwicklungsarbeiten von Wissenschaftlern der UdSSR und der DDR führten auch dazu, daß aus großen Mengen Erdöl und Erdgas mittels bakterieller Verhefung Futterstoffe mit hohem Eiweißgehalt hergestellt werden.

Harnstoff und Ammoniumverbindungen können von Rindern zum Aufbau von Eiweiß verwertet werden. Die Beimengung dieser Stoffe zum Futter gewinnt neben dem Zusatz synthetischer Aminosäuren und Proteine immer mehr an Bedeutung.

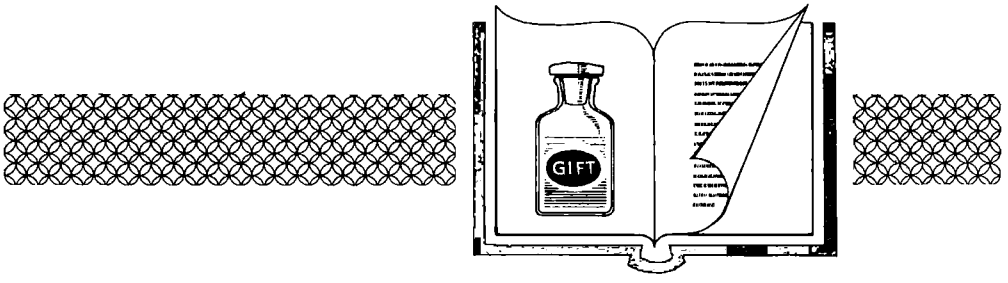
Bei der Erhaltung des Futters über den Winter sind chemische Konservierungsmittel (Silagepräparate) sowie keimhemmende Stoffe für Kartoffeln überaus nützlich.

Wenn wir diese Zeilen lesen, denken wir aber auch daran, daß von der chemischen Industrie imperialistischer Länder eine große Anzahl chemischer Verbindungen, speziell aus der Gruppe der Herbizide und der Insektizide, für die chemische Kriegsführung hergestellt und von den USA im Vietnam-Krieg eingesetzt wurde. Insbesondere sind es die Nervengifte Soman, Sarin, Tabun, DFP und eine Reihe von sogenannten phytotoxischen Kampfstoffen (griech.: phyton = Pflanze, toxin = Giftstoff) aus der Gruppe der Herbizide, zu denen auch die Entlaubungsmittel zählen. Gleichzeitig versprühte man auch das

2,3,6,7-Tetrachlordibenzodioxim, kurz Dioxim genannt, einen Giftstoff, von dem bereits 1 mg ausreicht, um einen Menschen von 70 kg Körpergewicht zu töten. Mehr als 25 000 DOWN-Syndrom-Kinder – allein im Gebiet des ehemaligen Südvietnam – sind die Opfer dieser Aktionen.

Schon 1936 hatte der deutsche IG-Farben-Chemiker Schrader das Tabun hergestellt, einen Dimethylaminocyanophosphorsäureethylester. Er fand ihn auf der Suche nach hochwirksamen Insektiziden und entdeckte gleichzeitig dessen Giftigkeit für Warmblüter. Tabun wurde militärisch getestet und ab 1943 vom faschistischen Deutschland großtechnisch hergestellt. Wenn es nicht eingesetzt wurde, so keinesfalls aus Gründen der Humanität, sondern weil die Angst vor der Vergeltung und die rasche Niederschlagung der Armeen die faschistische Führung an einem Einsatz hinderte. So hoffen wir auch, daß in der Zukunft durch die vereinte Kraft aller friedliebenden Menschen jene gezügelt werden, die den chemischen, biologischen oder atomaren Tod über Völker und Länder bringen möchten.

# 10. Anhang




## 10.1. Was lesen wir

Jährlich werden gegenwärtig mehr als 50 000 neue chemische Verbindungen entdeckt und beschrieben. Etwa alle 10 Minuten betrachtet also irgendwo auf der Welt ein Chemiker mit Stolz und Entdeckerfreude einige winzige Kriställchen oder einige Tropfen einer neuen chemischen Verbindung, die er in mühevoller Arbeit hergestellt oder aus Naturstoffen abgetrennt hatte.

Natürlich befassen sich die Chemiker nicht nur mit der Entdeckung neuer Stoffe, sondern sie untersuchen ihre Eigenschaften, sie prüfen die Anwendungsmöglichkeiten, und sie verbessern ständig die Herstellungsverfahren. Die Ergebnisse ihrer Arbeit veröffentlichen sie in zahlreichen Fachzeitschriften, die in verschiedenen Ländern und Sprachen herausgegeben werden. Immer unübersehbarer wird die Fülle des neuen Materials. Um einen Überblick über das Gesamtwerk der Chemiker zu ermöglichen, erscheinen Referate-Zeitschriften, z. B. das »Chemische Zentralblatt«, in denen von jeder chemischen Veröffentlichung nur eine sehr kurze Zusammenfassung wiedergegeben wird. Jede Woche wird ein Heft des »Chemischen Zentralblattes« herausgegeben. Jedes dieser Hefte ist eine umfangreiche Broschüre, und die Bände eines Jahrganges umfassen mehr als 12 000 Seiten. Trotzdem werden auch lange Originalarbeiten darin meist nur in wenigen Zeilen zusammengefaßt, und auf einer einzigen Seite des Chemischen Zentralblattes werden häufig sechs und mehr Arbeiten besprochen. Auch in sogenannten »Handbüchern« wird versucht, einen Überblick über das Gesamtwerk der Chemie zu geben. Die deutschen Forscher Gmelin und Beilstein begründeten bereits im vorigen Jahrhundert ein Handbuch der anorganischen bzw. der organischen Chemie. Heute erscheinen zu diesen Handbüchern ständig Ergänzungswerke, deren

Herausgabe die volle Arbeitskraft eines umfangreichen Kollektivs von Literaturchemikern beansprucht. In den Bibliotheken der chemischen Institute unserer Universitäten und Hochschulen füllt das »Chemische Zentralblatt« eine ganze Wand aus, der »Beilstein« und der »Gmelin« je ein Regal. Alle diese Werke vermitteln jedoch nur sehr knappe Zusammenfassungen, die für den Nichtfachmann fast unverständlich sind. Das Tempo der Weiterentwicklung aber wächst beständig. Schon beginnt man Elektronenautomaten und Lochkartenmaschinen einzusetzen, damit die Übersicht über das Gesamtwerk erhalten bleibt.

Das vorliegende Buch enthält Versuche, die den verschiedensten Gebieten der Chemie entnommen sind. Selbstverständlich konnten jeweils nur wenige Experimente aus der Vielzahl der Möglichkeiten ausgewählt werden. Deshalb empfiehlt es sich, zu weiteren Büchern zu greifen, die wir in einer der vielen Büchereien unserer Republik direkt erhalten oder die uns durch die Fernleihe von Bezirksbibliotheken zur Verfügung gestellt werden.

Die folgende Zusammenstellung enthält populärwissenschaftliche Darstellungen, aber auch Bücher für Laboranten, für Fach- und Hochschüler.

### 10.1.1. Chemie – Allgemeindarstellungen


Ammedick, E.
Bausteine der Chemie – Militärchemie
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975

Atom – Struktur der Materie
Autorenkollektiv
VEB Bibliographisches Institut, Leipzig 1982

Barth, H.
Chemisches Grundwissen für Chemiefacharbeiter
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982

Bausteine der Erde, Bd. 1–4
Autorenkollektiv
Gemeinschaftsausgabe des Verlages MIR, Moskau, und des Urania-Verlages, Leipzig–Jena–Berlin 1975–1977

Biographien bedeutender Chemiker
Autorenkollektiv
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1970

Brockhaus
ABC Chemie
Brockhaus Verlag, Leipzig 1971

Chemie
Autorenkollektiv
Fachbuchverlag, Leipzig 1971

Dietze, F.
Säuren und Basen
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1971

Eisenhuth, W.; Lingelbach, A.
Kleine Chemie
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Groehler, O.
Der lautlose Tod
Verlag der Nation, Berlin 1978

Klemm, P.
Ideen, Erfinder und Patente
Kinderbuchverlag, Berlin 1965

Kunisch, J.; Lautenschläger, K.-H., Detlefsen, K.
Einführung in die Chemie
Fachbuchverlag, Leipzig 1971

Laitko, H.; Sprung, W. D.
Chemie und Weltanschauung
Urania-Verlag, Leipzig, Jena, Berlin 1973

Mucke, H.; Günzler, G.; Fischer, C.
Anaglyphen zur Struktur der Stoffe
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1971

Pauling, L.
Chemie – Eine Einführung
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1965

Raubach, H.
Rätsel um das Molekül
Urania-Verlag, Leipzig, Jena, Berlin 1976

Remsen, I.
Einleitung in das Studium der Chemie
Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig 1967

Schaefer, W.
Chemie in Theorie und Praxis, Bd. 1
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964

Schelinski, G. I.
Chemische Bindung und Struktur
VWV Volkseigener Verlag, Berlin 1975

Sommer, K.
Wissensspeicher Chemie
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin, 1977

Vlasov, L.; Trifonov, D.
Abenteuerliche Chemie
Verlag MIR, Moskau 1971

10.1.2. Physikalische Chemie

Bender, D.; Pippig, E.
Einheiten, Maßsysteme, SI
Akademie-Verlag, Berlin 1975

Bergmann, H.; Trieglaff, K.
Physikalische Chemie für Laboranten
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970

Brdička, R.
Grundlagen der physikalischen Chemie
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971

Eucken, A.
Grundriß der physikalischen Chemie
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1959

Eucken, A.; Suhrmann, R.
Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1968

Fischer; Padelt; Schindler
Physikalisch-technische Einheiten richtig angewandt, SI
VEB Verlag Technik, Berlin 1975

Große, E.; Weißmantel, Chr.
Der gestörte Kristall
Urania-Verlag, Leipzig, Jena, Berlin 1979

Kiseleva, E.; Karetnikov, G. S.; Kudrjašov, J. V.
Beispiele und Aufgaben zur physikalischen Chemie
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1964

Näser, K.-H.
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Näser, K.-H.
Physikalisch-chemische Rechenaufgaben
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970

Schwabe, K.
pH-Fibel
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

10.1.3. Elektrochemie

Forker, W.
Elektrochemische Kinetik
Akademie Verlag, Berlin 1966

Langhammer, G.
Versuche zur physikalischen Chemie
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1956

Müller, E.; Reuther, H.
Elektrochemisches Praktikum
Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig 1953

Spice, J. E.
Chemische Bindung und Struktur
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1971

10.1.4. Experimentalchemie

Anorganische Experimentalchemie
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969
Lehrbriefe FS BA Freiberg

Autorenkollektiv
Chemische Schulexperimente (5 Bände)
VWV Volkseigener Verlag, Berlin (ab 1977)

Autorenkollektiv (Uhlemann, E., u. Mitarb.)
Praktikum zur allgemeinen und anorganischen Chemie
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971

Dietz, H.
Chemikalienkunde
Fachbuchverlag, Leipzig 1969

Felber, W.
Laborkunde
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Felber, W.
Laborpraxis (Einführung)
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

Lux, H.
Anorganisch-chemische Experimentierkunst
J. A. Barth, Leipzig 1970

Meyendorf, G.
Laborgeräte und Chemikalien
(Handbuch für den Chemie-Unterricht)
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1970

Organikum
Organisch-chemisches Grundpraktikum
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969

Reinboldt, H.
Chemische Unterrichtsversuche
Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig 1962

Sattler, J.; Ziemann, J.
Die Chemie des Wassers
VWV Volkseigener Verlag, Berlin 1977

Telle, W.
Chemische Laboratoriumsgeräte
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Unterrichtshilfen und Chemie-Lehrbücher
Anorganikum
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972

Weygang, K.
Organisch-chemische Experimentierkunst
J. A. Barth, Leipzig 1970

### 10.1.5. Analytische Chemie

Analytikum
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

Müller, G.-O.
Lehrbuch der angewandten Chemie
Hirzel Verlag, Leipzig 1971

### 10.1.6. Anorganische Chemie

Chemie
Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Engels, S.; Nowak, A.
Auf der Spur der Elemente
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

Gilde, W.
Grundriß der qualitativen anorganischen Analyse der Chemiewerker und Laboranten
Fachbuchverlag, Leipzig 1955

Jander, G.; Blasius, E.
Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum
Hirzel Verlag, Leipzig 1970

Lehrgang Anorganische Chemie
(Grundberuf Laborant — programmiertes Lehrmaterial)
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970

Remy, H.
Grundriß der anorganischen Chemie
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1967

Ruff, O.; Lehmann, H. A.
Einführung in das chemische Praktikum
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1961

Stapf, H.
Chemische Schulversuche
Teil 1 Nichtmetalle, Teil 2 Metalle
Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1966

Taube, P.; Rudenko, E.
Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen
Fachbuchverlag, Leipzig 1968

Thilo, E.
Anorganische Chemie in Frage und Antwort
J. A. Barth, Leipzig 1964

10.1.7. Organische Chemie

Ammedick, E.
Bausteine der Chemie – Brennstoffe, Kraftstoffe, Schmierstoffe
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977

Autorenkollektiv
Fachkunde der Plastverarbeitung (Berufsschullehrbuch)
Plastwerkstoffe
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976

Beyer, H.
Lehrbuch der organischen Chemie
Hirzel Verlag, Leipzig 1968

Brandt, E.
Organische Chemie in Frage und Antwort
J. A. Barth, Leipzig 1970

Franke, W., Meyer, K., Vinz, W.
Kleiner Wissensspeicher Chemiefasern
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976

Hauptmann, S.
Über den Ablauf organisch-chemischer Reaktionen
Akademie-Verlag, Berlin 1970
(Wiss. Taschenbücher)

Kasper, F.; Gärtner, K.
Synthetische Hochpolymere
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976

Kunisch, J.; Döhring, L.; Hermann, G.
Organische Chemie
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

Langenbeck, W.
Lehrbuch der organischen Chemie
Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig 1969

Lehrgang Organische Chemie
(Grundberuf Laborant und Facharbeiter für chemische Produktion – programmiertes Lehrmaterial)
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970

Organisch-chemisches Praktikum für das Grundstudium
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971

## 10.2. Hinweise zum Giftgesetz

Im folgenden bringen wir den Leser interessierende Auszüge aus dem Giftgesetz, das in vollem Wortlaut im Gesetzblatt der DDR, 1977, Teil I Nr. 10 (Berlin, den 14. April 1977) nachzulesen ist.

„Gesetz über den Verkehr mit Giften – Giftgesetz – vom 7. April 1977"

Präambel

Grundsätze

§ 1 (1) Gifte im Sinne dieses Gesetzes sind chemische Stoffe (Elemente, Verbindungen, Gemische), die durch ihre toxische Wirkung im lebenden Organismus vorübergehend oder bleibend Gesundheitsschädigungen verursachen oder den Tod herbeiführen können. Radioaktive Stoffe sind nicht Gifte im Sinne dieses Gesetzes.

(2) Der Minister für Gesundheitswesen legt Kriterien fest, nach denen chemische Stoffe zu prüfen und entsprechend dem Grad der Gefährlichkeit für das Leben und die Gesundheit der Menschen in hochgiftige Stoffe (Gifte der Abteilung 1) und giftige Stoffe (Gifte der Abteilung 2) einzustufen sind.

(3), (4), (5)

§ 2 (1) Der Verkehr mit Giften umfaßt die Herstellung, Gewinnung und Verarbeitung, die Lagerung, die Verwendung, den Erwerb, den Besitz, die Abgabe, den Transport und die Beseitigung von Giften sowie im Produk-

tionsprozeß entstehenden Zwischenprodukten, die Gifte sind.

§ 3 (1) Der Verkehr mit Giften hat so zu erfolgen, daß dabei das Leben und die Gesundheit der Menschen und der Nutztiere sowie die Kultur- und Nutzpflanzen nicht gefährdet und volkswirtschaftliche und andere Schäden sowie eine Beeinträchtigung der Umwelt vermieden werden.

(2) Der Verkehr mit Giften ist auf das unbedingt notwendige Maß zu beschränken. Gifte sind nicht zu verwenden, wenn sie durch unschädliche oder weniger schädliche Stoffe ersetzt werden können. Der Minister für Gesundheitswesen kann für die Verwendung und Abgabe bestimmter Gifte einschränkende Festlegungen treffen.

(3) Der Verkehr mit Giften hat so zu erfolgen, daß ein Zugriff zu Giften durch Unbefugte und eine mißbräuchliche Verwendung ausgeschlossen sind.

(4) Über den Bestand, den Zu- und Abgang von Giften ist ein Nachweis zu führen.

(5) Verpackungen für Gifte müssen vollständig dicht und dauerhaft sein. Sie sind besonders zu kennzeichnen und dürfen für andere Zwecke nicht verwendet werden. Kleinverbraucherpackungen müssen sich deutlich von den für Lebensmittel und Futtermittel üblichen Kleinverbraucherpackungen unterscheiden.

§ 4 Verantwortlichkeit
(1) . . . (4)

§ 5 Verzeichnis der Gifte
(1), (2)

§ 6 Toxikologischer Auskunftsdienst

Erlaubnis zum Verkehr mit Giften

§ 7 (1) Die Herstellung, Gewinnung und Verarbeitung, die Lagerung, die Verwendung, der Erwerb, der Besitz und die Abgabe von Giften der Abteilung 1 ist nur mit Erlaubnis der Deutschen Volkspolizei gestattet.

(2) Für den Transport von Giften der Abteilungen 1 und 2 und den Erwerb bestimmter Gifte der Abteilung 2 kann eine Erlaubnispflicht durch die Deutsche Volkspolizei festgelegt werden, wenn dies zur Gewährleistung von Ordnung und Sicherheit erforderlich ist.
(3) . . . (6)

§ 8 (1), (2)

§ 9

§ 10 Beseitigung
(1), (2)

§ 11 Staatliche Kontrolle
(1), (2)

Straf- und Ordnungsbestimmungen

§§ 12, 13, 14

§ 15 Übergangsbestimmungen
(1), (2), (3)

§ 16 Ausnahmen
(1), (2)

Schlußbestimmungen

§ 17

§ 18 (1) Dieses Gesetz tritt am 1. Januar 1978 in Kraft.
(2)

Entsprechend dem § 17 des Giftgesetzes erschienen die erste und zweite Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz. In der „Ersten Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz vom 31. Mai 1977" (GBl. I Nr. 21 S. 275) werden Einstufung, Lagerung, Nachweisführung, Verpackung und Kennzeichnung, die Arbeit von Giftbeauftragten, toxikologischer Auskunftsdienst, Erlaubniserteilung und Abgabe von Giften näher erläutert. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe einiger Festlegungen über Lagerung und Kennzeichnung.

zu § 3 des Gesetzes:

Lagerung

§ 3 (1)

(2) Kleinere Vorräte an Giften können in gegen Entwendung der Gifte besonders gesicherten Behältnissen gelagert werden. Die Behältnisse müssen in ihrer Beschaffenheit und bezüglich des sicheren Verschlusses den Anforderungen eines Panzerschrankes, Stahlblechschrankes oder einer Stahlblechkassette entsprechen. Stahlblechschränke und Stahlblechkassetten sind fest mit dem Fußboden oder der Wand so zu verankern, daß sie in geschlossenem Zustand nicht gelöst werden können.

Nachweisführung

§ 7 (1) ... (5)

§ 8 (1) Als Nachweis für Gifte der Abteilung 2 gelten Unterlagen, die über den Bestand, den Zugang und Abgang sowie über die Herkunft und den Verbleib Auskunft geben.
(2), (3), (4)

Verpackung und Kennzeichnung

§ 10 (1) Die Verpackung der Gifte muß so beschaffen sein, daß ein Verschütten, Verstäuben, Ausfließen oder Verdunsten der Gifte aus der bzw. durch die Verpackung ausgeschlossen ist. Die Werkstoffe der Verpackung dürfen vom Inhalt nicht angegriffen werden.
(2) Auf den Verpackungen sind der Name des Erzeugnisses ... sowie die chemische Bezeichnung des Giftes entsprechend der gültigen chemischen Nomenklatur oder die chemische Kurzbezeichnung anzugeben. ...
(3) Gifte der Abteilung 1 sind auf der Verpackung zusätzlich wie folgt zu kennzeichnen:
Totenkopf und darunter das Wort „Gift",
beides in weiß auf schwarzem Grund.
(4) Gifte der Abteilung 2 sind auf der Verpackung zusätzlich wie folgt zu kennzeichnen:
Totenkopf und darunter das Wort „Gift",
beides in rot auf weißem Grund.
(5) Die Kennzeichnung hat deutlich lesbar, sichtbar und dauerhaft haltbar an einer auffallenden Stelle der Verpackung zu erfolgen. Das Wort „Gift" muß in mindestens gleicher, das Totenkopfzeichen in mindestens doppelter Größe wie die Buchstaben des Namens des Erzeugnisses angebracht sein.
(6), (7), (8)

Abgabe von Giften

§ 23 (1) Gifte der Abteilung 1 dürfen nur abgegeben werden, wenn eine Berechtigung zum Erwerb von Giften vorliegt.
(2) An Personen unter 16 Jahren dürfen auch Gifte der Abteilung 2 nicht abgegeben werden.
(3) Im Einzelhandel mit Selbstbedienung und im ambulanten Handel dürfen Gifte nicht angeboten oder abgegeben werden.

In der „Zweiten Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz – Verzeichnis eingestufter Gifte – vom 13. Februar 1980" (GBl. I Nr. 9, S. 73 ff) sind die eingestuften Gifte der Abteilungen 1 und 2 aufgeführt. Wir bringen sie auszugsweise und berücksichtigen dabei bekannte Stoffe beider Abteilungen.

*Abteilung 1*

Acrylnitril
Arsen und Verbindungen
Atropin
Blausäure (siehe Cyanwasserstoffsäure)
Bleitetraethyl und andere Bleialkylverbindungen
Cadmiumverbindungen, ausgenommen Cadmiumsulfid
Colchicin
Cyanwasserstoffsäure und Verbindungen, ausgenommen Eisencyankomplexsalze
Digitalisglycoside
Ethylenoxid
Fluoressigsäure und Verbindungen
Flußsäure, mehr als 50 %ig
Metallcarbonyle
Methylbromid
Nicotin
Omethoat
Phosgen
Phosphide
Quecksilberverbindungen, ausgenommen Quecksilbersulfid und Quecksilber(I)-chlorid
Schlangengifte
Selen(IV)-verbindungen
Strychnin
Thalliumverbindungen, ausgenommen Thalliumsulfid
Vanadinpentoxid

*Abteilung 2*

Acetanilid
Acrylsäure und Verbindungen
Anilin
Antimonverbindungen, lösliche
[Löslich heißt: Die chemischen Stoffe lösen sich zu mehr als 1 % (Massenkonzentration) in destilliertem Wasser oder in 1 %iger Salzsäure (bezogen auf Massenkonzentration)]
Bariumverbindungen, lösliche

Benzen
Berylliumverbindungen, lösliche
Bleiverbindungen, lösliche
Brom
Bromoform
Bromwasserstoffsäure
Chlor
Chloralhydrat
Chlorbenzen
Chlorphenen, einschließlich Pentachlorphenen-Na, ausgenommen Pentachlorphenen
Chloroform
Chromium (III)- und Chromium(VI)-verbindungen, lösliche
Cocain
Dibromethan
Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)
Dimethoat
Fluoride, lösliche
Formaldehyd
Glyoxal
Kresole
Kupferverbindungen, lösliche
Laugen (siehe Säuren und Laugen)
Lindan
Metaldehyd
Methanol
Mutterkorn-Alkaloide
Nitrite
Nitrobenzen
Nitroglycerin
p-Nitrophenen
Nitrotoluole
Oxalsäure und Verbindungen
Papaverin
Paraldehyd
Phenen
Phenylbutazon
Pholedrin
Phosphor(V)-chlorid
Phosphor(V)-sulfid
Phosphor(III)-chlorid
Pyridin
Quecksilber(I)-chlorid
Säuren und Laugen ab folgender Massenkonzentration:

- Ameisensäure 50 %
- Essigsäure 80 %
- Phosphorsäure 50 %
- Salpetersäure 15 %
- Salzsäure 15 %
- Schwefelsäure 15 %
- Ammoniaklösung 10 %
- Kalilauge 5 %
- Kaliumhydroxid
- Natronlauge 5 %
- Natriumhydroxid

Schwefelkohlenstoff
Silberverbindungen, lösliche
Strontiumverbindungen, lösliche
Sulfide, lösliche
Tetrachlorethan
Tetrachlorethylen (Perchlorethylen)
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)
Thiocyanate, lösliche
Trichlorethylen
Uranverbindungen, lösliche
Vinylchlorid
Zinkverbindungen, lösliche
Zinnverbindungen, lösliche

## 10.3. Arbeitsschutz in der Deutschen Demokratischen Republik

Die Gesunderhaltung seiner Bürger ist dringlichstes Anliegen eines sozialistischen Staates. Alle Maßnahmen, die der Erhaltung von Gesundheit und Schaffenskraft aber auch ihrer Förderung dienen, bezeichnen wir als Arbeitsschutz. In Betrieben zeichnen die Betriebsleiter und ihre leitenden Mitarbeiter verantwortlich für den Arbeitsschutz. Der FDGB hat Kontrollfunktionen. Dafür sind Arbeitsschutzinspektionen eingerichtet. Ihnen stehen Arbeitsschutzinspektoren, -kommissionen und -obleute zur Seite.
Die entsprechenden Maßnahmen sind in den Arbeitsschutzanordnungen (ASAO) festgelegt. Im Bereich der Chemie finden wir dort alles, was über Herstellung, Kennzeichnung, Lagerung, Transport und Verwendung von schädlichen, gefährlichen oder explosiven Stoffen festgelegt wurde. Auch der Umgang mit bestimmten Anlagen, das Arbeiten mit Druck oder Maßnahmen der Ersten Hilfe können dort nachgelesen werden.
Eine wichtige und viel zitierte Festlegung ist die Arbeitsplatzkonzentration. So gibt es eine Liste von fast 500 schädlichen Verbindungen. Für jede von ihnen ist genau die Konzentration festgelegt, die am Arbeitsplatz eines Werktätigen herrschen darf. Wir bezeichnen sie als maximale Arbeitsplatzkonzentration.

# Erste Hilfe bei Unfällen

Zur Ausrüstung unseres Arbeitsplatzes gehört neben Chemikalienlösungen, die wir speziell für die Erste Hilfe stets griffbereit halten, selbstverständlich ein kleiner Verbandskasten, der Pflaster, ein Mullpäckchen, 1 bis 2 Binden, eine Schere, ein sauberes Tuch und Watte enthalten soll. Die nachstehenden Regeln sind als Erste Hilfe gedacht, selbstverständlich ist bei ernstlichen Unfällen sofort der Arzt aufzusuchen oder holen zu lassen.

Giftige Gase und Dämpfe,
für Frischluftzufuhr sorgen!

Vorsicht, Explosionsgefahr!

## Brandwunden

Sehr kleine leichte Verbrennungen mit Leitungswasser kühlen. Größere Brandwunden steril abdecken. Keine Salbe, kein Öl verwenden. Brandblasen nicht aufschneiden!

## Schnittwunden

Kein Wasser! Wundränder mit Sepso abtupfen und Wunde mit Pflaster oder Verbandspäckchen steril abdecken. Keine Watte! Bei Fremdkörpern oder größeren Verletzungen Arzt aufsuchen. Bei Schlagaderverletzungen: Abbinden des Gliedes! Sofort Arzt aufsuchen!

## Verätzungen der Haut

Abwaschen mit kräftigem Wasserstrahl, danach eventuell betupfen mit 3%igem Essig bei Alkalien oder mit 3%iger Natriumhydrogencarbonatlösung bei Säuren! Bei Bromverätzungen waschen wir zunächst mit viel Wasser, danach mit Petroleum aus.

## Augenverätzungen

Auswaschen mit viel fließendem Wasser! Notfalls Auge mit Gewalt öffnen! Dann mit sauberem Tuch verbinden und sofort zum Arzt!

## Verätzungen des Mundes, Magens usw.

Sehr viel Wasser trinken! Bei Säuren wirkt eine Kreideaufschlämmung und bei Alkalien verdünnter Speiseessig (Achtung, keine Essenz!) oder Zitronenwasser günstig.

## Vergiftungen durch eingenommene Gifte

Sofort eine gesättigte Kochsalzlösung trinken! Der Brechreiz ist dann so stark, daß das Gift schnell aus dem Magen entfernt wird. Trotzdem danach sofort den Arzt aufsuchen!

## Vergiftungen durch Gase und Dämpfe

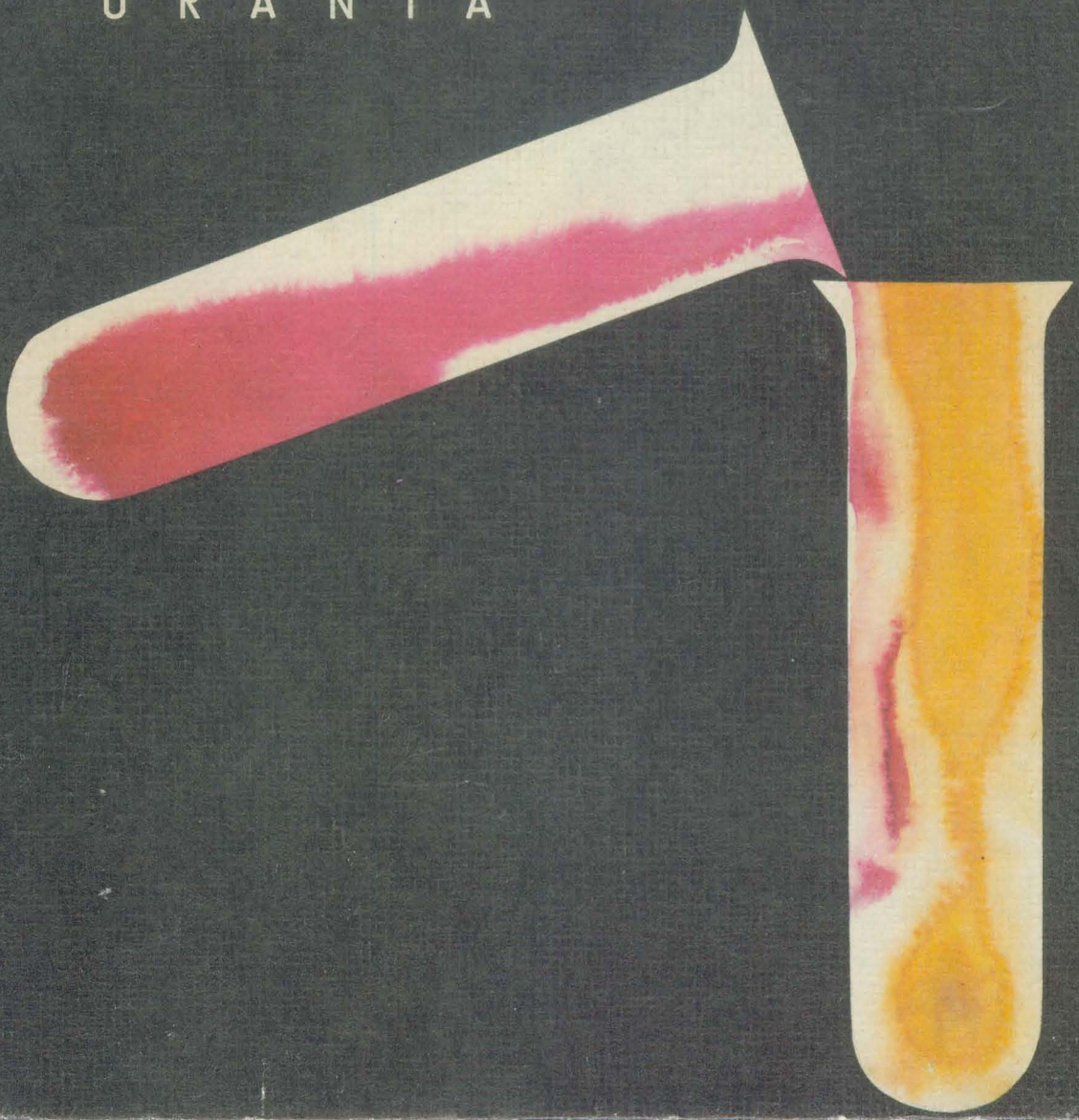
Unbedingt für ausreichende Frischluftzufuhr und Ruhe sorgen! Keine Inhalation von Wasserdampf! Beatmung nur im Notfall. Achtung, daß der Atemspender die giftigen Gase nicht selbst inhaliert!

An einigen Stellen weisen vier verschiedene Symbole auf Situationen hin, die besondere Vorsicht erfordern. Die Symbole bedeuten:

Vorsicht, Verätzungsgefahr!

Die hier verwendeten Chemikalien oder die entstehenden Substanzen sind giftig!

URANIA



DAS KANNST AUCH DU

GROSSE WEISSMANTEL

# CHEMIE SELBST ERLEBT